JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

CREUZBURG, HOLTZMANN, JORDAN, v. KOBELL, LAMPADIUS, LEHMANN, MARCHAND, REIMSCH, RICHTER, VOGEL, WERDMÜLLER v. ELGG, WERNER

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

DREIZEHNTER BAND.

LEIPZIG 1838.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

CREUZBURG, HOLTZMANN, JORDAN, v. KOBELL, LAMPADIUS, LEHMANN, MARCHAND, REIMSCH, RICHTER, VOGEL, WERDMÜLLER v. ELGG, WERNER

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

DREIZEHNTER BAND.

LEIPZIG 1838.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

JAHRGANG 1838.

ERSTER BAND.

LEIPZIG 1838.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt des dreizehnten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite

Vorwort des Herausgebers.

I. Ueber den Arfvedsonit. Von Franz v. Kobell. . 3

II. Ueber Kalkspath und Arragonit. Von H. Rose. . . 8

III. Emailbildungs-Versuche, besonders in Bezug auf das Emailliren der Metalle. Von Dr. Joh. Ludowig Jordan in Clausthal. 12

IV. Ueber arsenikhaltige phosphorige Säure und über Antimonwasserstoffgas. Von A. Vogel in München. . 55

V. Ueber die Naphthalinschwefelsäure. Von Berzelius. 61

VI. Ueber die Einwirkung des Cyaneisenkaliums auf die äther- und methylensauren Salze. Von Gregory. . 64

VII. Untersuchung über die Verbindungen des Essiggeistes. Von Rob. Kane. 66

Nachschrift von R. F. Marchand.

VIII. Ueber das Dumasin. Von Rob. Kane. 69

Nachschrift von R. F. Marchand.

IX. Ueber das Eblanin. Von Apjohn und Gregory. . 70

X. Zusammensetzung des Thebaïns (Paramorphins). Von Rob. Kane. 71

XI. Ammoniak im Sassolin. Vom Herausgeber. 73

Zweites Heft.

XII. Untersuchungen über die mineralischen Brennmaterialien. Von M. V. Regnault, Bergcandidat. . . . 73

XIII. Ueber den Harnzucker. Von O. Linné Erdmann und C. G. Lehmann 111

XIV. Ueber die Destillationsproducte des Caoutschouk. Von A. Bouchardat. 114

XV. Ueber die Bereitung der ätherischen Oele. Von E. Soubeiran. 123

XVI. Ueber das Vorkommen und die Gewinnung des kohlensauren Natrons in Ungarn. Von A. Werner. . 126

Drittes Heft.

XVII. Ueber das Fällungsverhältniss der wichtigern Metalle gegen Schwefelwasserstoffgas aus ihren mit Hydrochlorsäure angesäuerten Lösungen. Von Hugo Reimsch. 129

XVIII. Untersuchung der Verbindungen des Schwefels mit fetten Oelen. Von Demselben. 136

XIX. Untersuchungen über die mineralischen Brennmaterialien. Von M. V. Regnault, Bergcandidat. (Schluss.) . . 143

XX. Beitrag zur Kenntniss der chemischen Bestandtheile des Perubalsams. Von W. Richter. 167

XXI. Versuch über die Wärme oder Kälte, welche durch das Auflösen der Salze in Wasser erzeugt wird. Von Thomas Thomson. 176

Seite

XXII. Ueber Erzeugung von Ammoniak während der Oxydation des schwefelsauren Eisenoxyduls bei der Berührung mit der Luft. Von Sarzeau zu Rennes. . . 178
XXIII. Ueber den Zinngehalt des schwefelsauren Eisenoxyduls und den nachtheiligen Einfluss desselben bei der Aufsuchung des Arseniks in gerichtlichen Fällen. Von Demselben. 180
XXIV. Ueber Kupferchlorid-Ammoniak. Von Cap und O. Henry. 184
XXV. Bernsteinsäure in der Braunkohle. 188
XXVI. Ueber die Gewinnung des Bernsteins. 188
XXVII. Chemische Untersuchung der Kartoffeln. 189
XXVIII. Versuch zur Zerlegung des schwefelsauren Bleies. Von A. Werner. 191

Viertes Heft.

XXIX. Chemisch-hüttenmännische Bearbeitung einer Bleispeise von der Königl. Antonshütte bei Schwarzenberg. Von W. A. Lampadius. 193
XXX. Ueber die tantalhaltigen Mineralien. Von Thomas Thomson. 217
XXXI. Ueber einige Thonerdesilicate. Von R. D. Thomson. 228
XXXII. Beschreibung und Analyse des Emmonites, einer neuen Species des kohlensauren Strontians, aus Amerika. Von Thomas Thomson. 234
XXXIII. Mittheilungen vermischten Inhalts. Von W. A. Lampadius. 237
1) Krystallform des Jodins.
2) Ueber Filtration leichtflüssiger Metalle.
3) Reinigung der Steinguterde durch Salzsäure.
4) Genaue Wiederholung eines Versuches, todt gelaugtes Alaunerz durch Behandlung mit Schwefelsäure auf Alaun zu benutzen.
5) Endresultat aus den fortgesetzten Prüfungen atmosphärischer Wässer gezogen.
XXXIV. Ueber die Holzsteinbeize und Feuerlöschmasse, worauf Withalm, Architekt in Grätz, am 4. Juli 1834 ein Privilegium erhielt. Von Ph. O. Werdmüller v. Elgg. 244
Anhang: Withalm's Anzeigen.
XXXV. Ueber die Bereitung des Jods und Broms. Von Bussy. 251
XXXVI. Ueber eine neue Varietät des Alauns. Von J. Apjohn. 255
XXXVII. Neue Bereitungsweise des Brechweinsteins. Von Wittstock. 256
Berichtigung eines frühern Aufsatzes von W. v. E.

Fünftes Heft.

XXXVIII. Ueber den Kaffee. Von Robiquet und Boutron. 257
XXXIX. Zur Geschichte des Sago's, nebst einer Untersuchung des sogenannten Sago's von Cayenne. Von Planche. 265
XL. Ueber das Trocknen der Runkelrüben. Von Dr. Ph. v. Holger. 276
XLI. Theorie der Cementation. Von F. Leplay und A. Laurent, Bergingenieurs. 284
XLII. Ueber die Cementation des Eisens. Von A. Laurent. 295
XLIII. Ueber den Nutzen der erwärmten Luft bei Gebläsefeuern. Von L. Holtzmann. 304

Seite

XLIV. Ueber die Passivität des Wismuthes. Von C. F. Schönbein. 311

XLV. Bemerkungen über Hartley's Verfahren, das Eisen gegen die chemische Wirkung des Seewassers zu schützen. Von Demselben. 315

Sechstes Heft.

XLVI. Chemische Untersuchung des Soolenwassers der Saline Friedrichshall im Herzogthume Sachsen-Meiningen. Von H. Ch. Creuzburg. 321

XLVII. Ueber das eisenhaltige Kupferhydrosilicat aus Sibirien. Von A. Damour. 351

XLVIII. Ueber das cadmiumhaltige Schwefelzink aus der Grube von Nuissière bei Beaujeu (Departement Rhône). Von A. Damour. 354

XLIX. Chemische und mikroskopische Untersuchung einiger vulcanischen Aschen. Von Dufrenoy. 356

L. Ueber die Carbovinate, die Carbo-Methylate und die wahre Zusammensetzung des Rohrzuckers. Von Dumas und Peligot. 369

LI. Ueber die Natur und chemischen Eigenschaften der Zuckerarten. Von E. Peligot. 378

LII. Ueber das rothe und weisse Phosphoroxyd. Von G. J. Mulder. 383

Siebentes Heft.

LIII. Ueber die Verfälschung der Kobaltsaflore (Zaffer) und deren technisch-chemische Prüfung. Von W. A. Lampadius. 385

LIV. Ueber den sogenannten englischen Mastic-Cement. Von Dr. Heeren. 397

LV. Zur nähern Kenntniss der Rhodizonsäure und einiger ihrer Verbindungen. Von A. Werner. 404

LVI. Ueber die Zusammensetzung des Bienenwachses. Von H. Hess. 411

Nachschrift von R. F. Marchand.

LVII. Ueber die rationelle Zusammensetzung der Hippursäure. Von Pelouze. 420

LVIII. Vorkommen von Benzoësäure im Pferdeharn. Vom Herausgeber. 422

LIX. Ueber die Anwendung des geschmolzenen Chlorcalciums bei der organischen Analyse. Vom Herausgeber. 424

LX. Wirkung des Eisens auf die Benzoësäure bei einer hohen Temperatur. Von Felix d'Arcet. 427

LXI. Wirkung des Eisens auf Campher bei einer hohen Temperatur. Von Felix d'Arcet. 428

LXII. Ueber die Wirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf das Methylenmonohydrat. Von V. Regnault. . 429

LXIII. Ueber die Zusammensetzung der Alkaloïde. Von Regnault. 430

LXIV. Ueber die Wirkung, welche das Chlor auf die Alkaloïde ausübt. Von Pelletier. 431

LXV. Ueber die Einwirkung des Zinkchlorürs auf den Alkohol und die daraus entstehenden Producte. Von Masson. 432

Seite

LXVI. Ueber die Producte der Zersetzung des Cyans durch Wasser. Von Pelouze und Richardson. . . . 433
LXVII. Blasensteine aus Cystic-Oxyd. 435
LXVIII. Middletonit, ein neues Mineral organischen Ursprungs. Von J. Johnston. 436
LXIX. Zusammensetzung des Hatchetins. Von J. Johnston. 438
LXX. Ueber das Chloräther-al. Von Felix D'Arcet. . 439
LXXI. Ueber die Trennung des Baryts vom Strontian. Von Richard Felix Marchand. 441
LXXII. Einwirkung des Phosphors auf das salpetersaure Ammoniak. Von R. F. Marchand. 442
LXXIII. Darstellung des Goldcyanids. 444
LXXIV. Bereitung von Schwefelkohlenstoff. Von G. J. Mulder. 444
LXXV. Ueber die Dichtigkeit der bei verschiedenen Temperaturen gebrannten Thonarten. Von A. Laurent. 446
LXXVI. Sicherheitsdinte. 447

Achtes Heft.

LXXVII. Ueber den Schwefelstickstoff und das Chlorschwefel-Ammoniak. Von E. Soubeiran. 449
LXXVIII. Ueber die essigsauren Bleisalze und das Bleioxyd. Von Payen. 474
LXXIX. Notiz über Aetherbildung. Von Richard Felix Marchand. 499
LXXX. Ueber die Zusammensetzung des Salicins und einiger Verbindungen desselben. Von Rafael Piria. 500
LXXXI. Ueber die quantitative Bestimmung des Ammoniaks. Von Richard Felix Marchand. 502
LXXXII. Ueber die Untersuchung des Schiesspulvers. Von Richard Felix Marchand. 505
LXXXIII. Ueber die Bestimmung des Wasserstoffes bei der Analyse organischer Körper. Von H. Hess. . . 506
LXXXIV. Bemerkungen über die organische Analyse. Von R. F. Marchand. 509
Nachschrift vom Herausgeber.
LXXXV. Ueber die Zusammensetzung des Gases der heiligen Feuer von Baku. Von H. Hess. 514
LXXXVI. Ueber die Natur der Flamme. Von H. Hess. . . 516
LXXXVII. Ueber die magnesiahaltigen hydraulischen Kalkarten. Von Vicat. 518
LXXXVIII. Giftiger Dunst faulender Kartoffeln. 520

Vorwort des Herausgebers.

Den Wünschen mehrerer geehrten Mitarbeiter zu entsprechen, wird das Journal für praktische Chemie von jetzt an in etwas veränderter Form, mit Weglassung der bisher befolgten Zusammenstellung verwandter Abhandlungen unter Rubriken mit besonderen Ueberschriften, erscheinen. Der Herausgeber hat jenen Wünschen um so lieber entsprochen, als die bisherige Einrichtung der Redaction manche Schwierigkeit entgegenstellte und entweder zu Verzögerung einzeln stehender Mittheilungen oder zur Zusammenstellung nur entfernt zusammenhängender Gegenstände unter zu viel umfassenden Ueberschriften Veranlassung gab. So weit als thunlich wird der Herausgeber indessen auch ferner bemüht sein, ihrem Inhalte nach verwandte Arbeiten einander auzureihen.

Der Plan der Zeitschrift wird derselbe bleiben wie bisher. Sie soll immer mehr sich dem Ziele zu nähern suchen, ein *Archiv der Chemie in ihrem ganzen Umfange* zu werden, immer aber mit besonderer Rücksicht auf deren praktische Anwendung, auf Künste, Gewerbe und Agricultur.

Wenn der Herausgeber aus der steigenden Theilnahme des Publicums schliessen darf, dass diese Richtung, welche er dem Unternehmen zu geben suchte, Billigung gefunden habe, so darf er mit einiger Zuversicht versprechen, dass dasselbe in seinem weitern Fortgange noch mehr seinen vorgesteckten Zweck zu erreichen im Stande sein wird, indem wiederum mehrere ausgezeichnete deutsche Chemiker sich als Mitarbeiter dem Jour-

nale angeschlossen haben. Der längst gehegte Wunsch des Herausgebers, den mitzutheilenden Arbeiten, besonders des Auslandes, so oft als möglich die Resultate von angestellten Prüfungen derselben beifügen zu können, wird mehr als bisher von nun an in Erfüllung gehen. Unter den Freunden, die zu dem Zwecke solcher Prüfungen durch eigene Versuche dem Herausgeber die Hand geboten haben, nennt er insbesondere Herrn Dr. R. F. Marchand, der als einer der thätigsten Mitarbeiter des Journals erscheinen wird.

Zu gleicher Mitwirkung sind alle Freunde der Wissenschaft hierdurch eingeladen.

Und so möge das Journal, das nunmehr unter Hinzurechnung der sechs Jahrgänge des *Journals für technische und ökonomische Chemie*, seinen eilften Jahrgang eröffnet, freundlich auch ferner aufgenommen werden von den Freunden, die es sich während seines zehnjährigen Bestehens erwarb und erhielt, und zugleich sich neue Theilnehmer suchen und verdienen.

I.

Ueber den Arfvedsonit.

Von

Franz von Kobell.

Der Arfvedsonit ist zuerst von Brooke als eine eigenthümliche Mineralspecies aufgestellt und von der Species Hornblende, wozu man das Mineral bis dahin gezählt hatte, getrennt worden. Brooke fand nämlich den Winkel seiner Spaltungsflächen = 123° 55′ und die Härte etwas geringer als bei der Hornblende. Das spec. Gew. bestimmte er zu 3,44.

Mitscherlich fand hierauf, dass der Winkel der Spaltungsform mit dem der Hornblende vollkommen übereinstimme, und Berzelius *) bemerkt, dass Arfvedson, welcher das Mineral analysirte, dieselbe Mischung gefunden habe, wie v. Bonsdorff von der Hornblende vom Vogelsberg, nämlich:

Kieselerde	41,81
Thonerde	12,14
Talkerde	11,20
Kalkerde	11,55
Eisenoxydul	19,50
Manganoxydul	1,47
	97,67.

Somit galt der Arfvedsonit bei den meisten Mineralogen als eine Varietät der Hornblende.

Breithaupt**), welcher dieses Mineral peritomen Amphibol nennt, fand den Spaltungswinkel = 123° 30′ und giebt das spec. Gewicht zu 3,329 bis 3,340 an.

Thomson ***) stellte eine zweite Analyse davon an, welche von der von Arfvedson sehr bedeutend abweicht. Die Resultate sind nämlich:

*) IV. Jahresbericht, übersetzt von Wöhler, S. 149.

**) Charakteristik des Mineralsystems, 3te Aufl. S. 137.

***) Annales des Mines 1832. T. I. p. 192.

Kieselerde	50,508
Eisenoxyd	35,144
Manganoxyd	8,290
Thonerde	2,488
Kalkerde	1,560
Wasser	0,960
	98,950.

Als ich im vorigen Sommer mehrere Mineralien auf ihre Schmelzbarkeit untersuchte und mit der von mir entworfenen Scala verglich, fiel mir die Leichtflüssigkeit des Arfvedsonits besonders auf. Ich fand seine Schmelzbarkeit = 2 und noch darunter, während ähnliche Amphibole die Grade 2, 5 — 3 und 4 zeigten. Dieser Umstand, so wie die Differenzen der Thomson'schen und Arfvedson'schen Analysen veranlassten mich, die chemische Untersuchung dieses Minerals neuerdings vorzunehmen.

Der Arfvedsonit, welchen ich untersuchte, fand sich in einer von Gieseke aus Grönland mitgebrachten Mineraliensammlung im hiesigen akademischen Cabinette.

Die physikalische Charakteristik stimmt ganz mit der überein, welche gewöhnlich vom Arfvedsonit angegeben wird. Den Winkel der Spaltungsflächen habe ich = 123° 50′ gefunden, konnte aber keine vollkommen spiegelnden Flächen messen. Die Farbe ist rein schwarz, der Strich graulich-grün, ins Seladongrüne.

Besonders charakteristisch ist die Leichtflüssigkeit. Er schmilzt in Splittern schon in der Lichtflamme.

Vor der Lampe sprudelt er stark und treibt grosse Blasen aus und giebt eine schwarze Kugel, welche vom Magnet gezogen wird.

Von Säuren wird er nicht angegriffen, eben so wenig von kochender Kalilauge. Sein ganzes chemisches Verhalten hat (wie auch die Mischung) grosse Aehnlichkeit mit dem des Krokydoliths.

Da vorläufige Versuche einen bedeutenden Eisengehalt angaben, so war mir besonders von Interesse, den Oxydationszustand des Eisens auszumitteln; denn wenn das Eisen, wie Thomson annahm, als Oxyd darin enthalten wäre, so könnte sich die Mischung nicht auf einen Amphibol beziehen. Da aber das

Mineral von Säuren nicht angegriffen wird, so musste es aufgeschlossen werden. Dieses geschah mit kohlensaurem Kali in einem Platintiegel. Ueber das Gemenge wurde eine dicke Schicht kohlensaures Kali eingedrückt und der Platintiegel in einem geschlossenen und wohl mit Thon verstrichenen hessischen Tiegel dem Feuer ausgesetzt.

Die hinlänglich geglühte Masse wurde in Salzsäure aufgelöst und dann kohlensaurer Kalk im Ueberschusse zugesetzt. Es zeigte sich eine merkliche Quantität Eisenoxyd im Niederschlag, aber auch eine bedeutende Menge Oxydul in der Auflösung.

Um zu erfahren, ob bei vorhandenem Eisenoxydul in Silicaten durch das Aufschliessen mit kohlensaurem Kali bei wohl geschlossenem Tiegel eine höhere Oxydation eintrete, behandelte ich ganz auf dieselbe Art, wie den Arfvedsonit, die einem Eisenchrysolith entsprechende Frischschlacke fSi, welche, wie ich mich zuvor durch directes Auflösen und Versetzen mit kohlensaurem Kalk überzeugte, keine Spur Oxyd enthielt. Es war aber auch hier eine bedeutende Menge Oxyd gebildet worden und verhältnissmässig zum Eisengehalte noch mehr als beim Arfvedsonit.

Es wurde durch diese Versuche sehr wahrscheinlich, dass das Eisen im Arfvedsonit als Oxydul enthalten sei. Die quantitative Analyse wurde mit 40 Gran angestellt. Der Gang war folgender: Das mit kohlensaurem Kali aufgeschlossene Pulver wurde in Salzsäure aufgelöst und die Kieselerde wie gewöhnlich geschieden. Die Auflösung nach Abscheidung der Kieselerde wurde mit Salpetersäure einige Zeit digerirt, dann das Eisenoxyd mit Aetzammoniak gefällt und weiter durch kleesaures Ammoniak noch etwas Kalk und durch phosphorsaures Natron und Ammoniak noch etwas Talkerde niedergeschlagen. Zuletzt wurde der Flüssigkeit noch Schwefelwasserstoff-Ammoniak zugesetzt, aber kein Präcipitat mehr erhalten.

Das Präcipitat mit Aetzammoniak wurde mit Kalilauge behandelt und dadurch etwas Thonerde ausgezogen. Das Eisenoxyd wurde dann in Salzsäure aufgelöst, mit Aetzammoniak gefällt, geglüht und gewogen, und weiter auf einen Mangangehalt untersucht. Dazu wurde es in Salzsäure aufgelöst, wobei etwas Kieselerde zurückblieb, und mit kohlensaurem Kalk

gefällt a). Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Abdampfen in die Enge gebracht, mit etwas Salpetersäure sauer gemacht, dann Chlorkalk und weiter Aetzammoniak im Ueberschusse zugesetzt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, wurde die Flüssigkeit abgegossen, dem Niederschlag etwas verdünnte Salpetersäure zugesetzt, um den mit niedergefallenen Kalk zu entfernen, filtrirt und das Manganoxyd geglüht und gewogen.

Das in a) gefällte Eisenoxyd wurde auf einen Gehalt an Zirkonerde untersucht. Es wurde in Salzsäure aufgelöst, durch die Auflösung Schwefelwasserstoffgas geleitet bis zur vollständigen Desoxydation des Eisenoxyds zu Oxydul, dann die Auflösung zur Entfernung des freien Schwefelwasserstoffs einige Zeit gekocht und nun kohlensaurer Kalk zugesetzt. Es zeigte sich aber kein Präcipitat.

Auf diese Weise wurden erhalten:

Kieselerde	19,71	
Eisenoxydul	14,448 =	16,09 Eisenoxyd
Kalkerde	0,60	
Talkerde	0,17	
Manganoxydul	0,25	
Thonerde	0,80	
	35,978.	

Dieser Verlust, welcher auch nicht gedeckt wird, wenn man das Eisen als Oxyd in Rechnung bringen wollte, veranlasste mich, eine zweite Portion des Minerals auf einen Alkaligehalt zu untersuchen. Das Aufschliessen geschah mit kohlensaurem Baryt, das weitere Verfahren war das gewöhnliche. Der Baryt wurde nur zum Theil mit Schwefelsäure, zum Theil aber mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und das Salz als salzsaures erhalten. Es verhielt sich wie Chlornatrium und enthielt nur eine Spur von Kali. Der daraus berechnete Natrumgehalt beträgt 8,00 p. C.

Eine andre Portion der Probe wurde mit salzsäurefreiem Kalihydrat geschmolzen, mit Wasser ausgelaugt, die Lauge mit Salpetersäure neutralisirt, filtrirt, etwas sauer gemacht und Silberauflösung zugesetzt. Es zeigte sich ein geringes Präcipitat von Chlorsilber, welches für 40 Gr. 0,4 wog.

Aus diesen Versuchen ergeben sich nun folgende Resultate für 100 Theile:

		Sauerstoffgehalt:	
Kieselerde	49,27	25,594	
Thonerde	2,00	0,934	
Eisenoxydul	36,12	8,218	
Natrum mit einer Spur von Kali	8,00	2,046	2,765
Kalkerde	1,50	0,420	
Talkerde	0,42	0,161	
Manganoxydul	0,62	0,138	
Chlor	0,24		
	98,17.		

Hieraus folgt unzweideutig die Formel $Na\,Si_3 + 3fSi_2$, oder da kleine Mengen von Natrum durch Kalkerde, Talkerde und Manganoxydul vertreten werden:

$$\left.\begin{matrix}Na\\Ca\\Mg\\Mn\end{matrix}\right\} Si_3 + 3fSi_2.$$

Diese Mischung ist also zur allgemeinen Formel der Amphibole $rSi_3 + 3RSi_2$ gehörig, und um so merkwürdiger, als man in anderen Amphibolen bisher kein Alkali gefunden hat und das Vicariren des Natrums mit Kalkerde, Talkerde u. s. w., welches bereits mehrfach angedeutet gefunden wurde, hiermit evident erwiesen ist.

Ich könnte das untersuchte Mineral, als eine bisher unbekannte Species, mit einem neuen Namen taufen, da der sogenannte Arfvedsonit nach Arfvedson selbst nichts weiter als die gewöhnliche Hornblende ist, nach Thomson aber weder mit dieser noch mit der von mir gefundenen Mischung übereinstimmt; ich behalte aber dafür den Namen Arfvedsonit bei, da ich überzeugt bin, dass Thomson und ich dasselbe Mineral analysirten, ihm aber das Alkali entging, und da ich glaube, dass die Mineralogen einen Namen willkommen aufnehmen werden, welcher an den Entdecker des Lithions erinnert.

Der von mir analysirte Arfvedsonit kommt mit Eudialyt vor und mit einem derben, wenig Spuren von Krystallisation zeigenden, im Bruche splittrigen, graulich-weissen und gelblichen Mineral, welches ich als Natrolith erkannte. Da es aus-

serlich fast keine Aehnlichkeit mit den bekannten Varietäten von Natrolith hat, so habe ich es analysirt und gefunden:

		Sauerstoffgehalt:	
Kieselerde	46,94	24,38	
Thonerde	27,00	12,60	
Natrum	14,70	3,76	4,26
Kalkerde	1,80	0,50	
Wasser	9,60	8,53	
	100,04.		

Die Formel ist daher $NSi_3 + 3ASi + 2Aq$.

An dem Exemplar, von welchem ich den Arfvedsonit zur Untersuchung genommen habe, fand sich kein Sodalith, doch habe ich denselben Arfvedsonit an einem andern Exemplar mit Sodalith und Eudialyt zusammen vorkommend beobachtet. An einem dritten Exemplar fand ich eine dunkel lauchgrüne Hornblende, auch mit Eudialyt und Sodalith verwachsen, welche einen ziemlich lichtgrünen Strich giebt und auch sehr leicht, aber ganz ruhig schmilzt. Ich habe sie nicht analysirt, mache aber darauf aufmerksam, da sie von der gewöhnlichen Hornblende nicht verschieden zu sein scheint und vielleicht dieselbe ist, welche Arfvedson analysirt hat.

Der Krokydolith steht dem Arfvedsonit in der Mischung so nahe, dass man fast vermuthen möchte, er sei nichts anderes als der Asbest des Arfvedsonits. Indessen geben die Analysen von Stromeyer einen Ueberschuss an Kieselerde und etwas Wasser an, dessen Zufälligkeit erst nachgewiesen werden müsste.

II.

Ueber Kalkspath und Arragonit.

In der Sitzung der physikalisch-mathematischen Classe der Königl. Preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin vom 16. October las Herr G. Rose über die Bildung des Kalkspaths und Arragonits.

Kalkspath und Arragonit werden schon seit längerer Zeit für isomerisch oder heteromorph gehalten, doch waren die Bedingungen, unter welchen sich diese Substanzen bilden, noch gänzlich unbekannt. Zur Aufklärung dieses Umstandes hat

Herr Rose mehrere Versuche angestellt, deren Beschreibung der Gegenstand seiner Mittheilung ist.

1. Krystallisation der kohlensauren Kalkerde auf nassem Wege.

Wenn man eine Auflösung von kohlensaurer Kalkerde in kohlensaurem Wasser in einem offenen Gefässe bei der gewöhnlichen Temperatur stehen lässt, so setzen sich kleine Krystalle ab, die oft schon mit blossen Augen erkennbar und sichtlich die Hauptrhomboëder des Kalkspaths sind.

Eben so erhält man Kalkspath, wenn man eine Auflösung von Chlorcalcium in Wasser mit kohlensaurem Ammoniak oder andern kohlensauren Alkalien niederschlägt. Der Niederschlag ist Anfangs flockig und hat, unter dem Mikroskop betrachtet, dasselbe Ansehen, wie es Herr Ehrenberg bei der Kreide beschrieben hat, wird aber nach einiger Zeit körnig und besteht nun aus kleinen deutlichen Hauptrhomboëdern des Kalkspaths, wovon man sich ebenfalls durch die Untersuchung mit dem Mikroskop überzeugen kann.

Die Untersuchung des specifischen Gewichts bestätigte das Resultat der mikroskopischen Untersuchung. Das specifische Gewicht des körnigen Niederschlags wurde 2,719, des flockigen 2,716 und der Kreide 2,720 gefunden.

Nach den angegebenen Methoden erhält man also Kalkspath; dunstet man dagegen die Auflösung der kohlensauren Kalkerde in kohlensaurem Wasser im Wasserbade zur Trockniss ab, oder fällt man eine heisse Auflösung von Chlorcalcium mit heissem kohlensaurem Ammoniak, so erhält man ein Pulver, das, unter dem Mikroskop betrachtet, grösstentheils als eine Zusammensetzung von Krystallen erscheint, die unverkennbar die Form des Arragonits haben und als etwas bauchige sechsseitige Säulen oder sehr spitze Pyramiden erscheinen.

Nach beiden Methoden ist es indessen schwer, den Arragonit ganz rein zu erhalten, da er gewöhnlich mit einer mehr oder weniger grossen Menge von Kalkspathrhomboëdern gemengt ist, was besonders bei der Darstellung durch Abdampfung erklärlich ist. Deshalb ist auch das specifische Gewicht des so erhaltenen Arragonits geringer als das des reinen Arragonits und betrug bei einem Versuche nur 2,803.

Einen Niederschlag von ganz reinem Arragonit erhält man indessen, wenn man nicht, wie oben erwähnt, das heisse kohlensaure Ammoniak in die heisse Chlorcalcium-Auflösung, sondern umgekehrt die letztere in die erstere in kleinen Mengen einträgt. Der Niederschlag, den man auf diese Weise erhält, ist überaus locker, und die Krystalle, woraus er besteht, erscheinen, unter dem Mikroskop betrachtet, viel kleiner als die früheren, sind aber ganz frei von Kalkspath. Ihr specifisches Gewicht wurde = 2,949 gefunden. Das specifische Gewicht eines einzelnen durchsichtigen Arragonit-Krystalls von Bilin in Böhmen betrug 2,945.

Um den durch Fällung erhaltenen Arragonit unverändert aufzubewahren, muss man ihn bald darauf aussüssen und trocknen. Lässt man ihn nach der Fällung unter der darüber stehenden Flüssigkeit einige Zeit stehen, so bilden sich Rhomboëder, die unter dem Mikroskop ganz deutlich sind, und der Arragonit ändert sich merkwürdiger Weise nach und nach gänzlich in Kalkspath um. Eine Zeit von 8 Tagen ist zu der vollständigen Umänderung einer auch schon grössern Menge ganz hinreichend. Aber diese Umänderung findet, wenn gleich viel langsamer, auch statt, wenn man die frisch gefällten Arragonit-Krystalle unter reinem Wasser aufbewahrt. Der Niederschlag, dessen spec. Gew. eben angeführt ist, blieb noch 8 Tage in dem Gefässe mit Wasser stehen, und als Herr Rose nun wiederum das spec. Gew. mit 3 verschiedenen Mengen untersuchte, fand er es nur = 2,909, 2,883 und 2,891. Unter dem Mikroskop waren aber nun auch schon eine Menge deutlicher Rhomboëder wahrzunehmen. — So leicht indessen diese Umänderung bei dem frisch bereiteten und noch nicht getrockneten Arragonit vor sich geht, so findet sie doch nicht statt, wenn derselbe einmal getrocknet ist und nun mit Wasser oder kohlensaurem Ammoniak übergossen wird. Eben so wenig verändert sich auch der natürliche Arragonit, wenn er fein gerieben und auf eine gleiche Weise behandelt wird.

2. Krystallisation der kohlensauren Kalkerde auf trocknem Wege.

Die kohlensaure Kalkerde kann bekanntlich bei grosser Hitze unter starkem Druck zum Schmelzen gebracht werden;

sie krystallisirt dann beim Erkalten wieder und bildet Kalkspath. Wahrscheinlich ist aller Marmor auf eine ähnliche Weise entstanden. Arragonit bildet sich auf diese Weise nicht und kann auch bei grösserer Hitze gar nicht bestehen. Schon einer schwachen Rothglühhitze ausgesetzt, zerfällt er, wie Berzelius gezeigt hat, in ein gröbliches weisses Pulver, ohne sonst in seiner chemischen Zusammensetzung sich zu verändern. Zur Erklärung dieser Erfahrung hat schon Haidinger die Vermuthung aufgestellt, dass der Arragonit hierbei sich in Kalkspath umändere, ohne seine Meinung weiter bewiesen zu haben, daher Hr. Rose glaubte, auch in dieser Rücksicht einige Versuche anstellen zu müssen. Durchsichtiger Arragonit von Bilin wurde so stark geglüht, dass er zu Pulver zerfiel, wobei er bei einem Versuche 0,23 Proc., bei einem andern 0,13 Proc. an Gewicht verlor, welcher Verlust von dem entwichenen Decrepitationswasser herrührte. Das spec. Gewicht der geglühten Masse wurde bei 3 Versuchen mit verschiedenen Mengen befunden = 2,703, 2,704, 2,709. Diese Zahlen sind freilich um ein Geringes niedriger als das spec. Gew. des krystallisirten Kalkspaths, doch ist diess ein Umstand, der gewöhnlich bei Bestimmung des spec. Gew. von einem trocknen Pulver stattfindet. Man hat demnach vollkommnen Grund anzunehmen, dass das Zerfallen des Arragonits daher rührt, dass er sich in Kalkspath umändert.

Das Zerfallen des Arragonits in einer schwachen Rothglühhitze ist eine sehr merkwürdige Erscheinung, findet aber nur bei grösseren Krystallen statt. Fasrige Massen, wie der Karlsbader Sprudelstein, oder kleine Krystalle, wie die, welche auf den Zacken der Steiermärkischen Eisenblüthe sitzen, oder die sind, welche man nach der oben angegebenen Weise künstlich darstellen kann, zerfallen gar nicht. Der Karlsbader Sprudelstein verliert bei dem Glühen nur seine Durchscheinenheit und die Eisenblüthe berstet auf und bekommt kleine Risse; das Letztere findet auch bei den grösseren Krystallen des künstlich dargestellten Arragonits statt, kleinere bleiben ganz unverändert, sowohl rücksichtlich ihrer Form als Durchsichtigkeit, wovon man sich durch die Untersuchung mit dem Mikroskope überzeugen kann. Dennoch verändern sie sich in Kalkspath, wie die Untersuchung des spec. Gew. beweist, das bei einem

Versuche = 2,700 befunden wurde. Dieser Umstand beweist, dass bei den kleinen Arragonit-Krystallen die kleinsten Theilchen sich ausdehnen und umlegen können, ohne dass dabei die Form des Krystalls verloren geht; es sind vollkommene Afterkrystalle des Kalkspaths in der Form des Arragonits.

Die Resultate der in dem Angeführten angestellten Versuche sind also:

1) Dass sich auf nassem Wege sowohl Kalkspath als Arragonit bildet, der erstere bei einer niedrigern, der letztere bei einer höhern Temperatur, dass sich aber auf trocknem Wege nur Kalkspath bildet.
2) Dass sich Arragonit sehr leicht in Kalkspath umändert, auf nassem Wege, wenn man den durch Fällung dargestellten Arragonit unter der darüber befindlichen Flüssigkeit stehen lässt; auf trocknem Wege, wenn man den Arragonit einer schwachen Rothglühhitze aussetzt, wobei die grössern Krystalle zu einem gröblichen Pulver zerfallen, die kleinern aber ihre Form behalten und Afterkrystalle darstellen.
3) Folgt aus den angestellten Versuchen, dass Arragonit und Kalkspath wirklich isomerische Körper sind und die Ursache ihrer Verschiedenheit nicht in dem geringen Gehalt von kohlensaurer Strontianerde zu suchen sei, die der Arragonit nicht selten enthält.

III.

Emailbildungs-Versuche, besonders in Bezug auf das Emailliren der Metalle.

Von

Dr. Joh. Ludowig Jordan in Clausthal.

Bei der nachfolgenden Arbeit habe ich neben meinen Forschungen noch die Beobachtungen und Erfahrungen meines Sohnes Wilhelm Johann benutzt, und zwar insbesondere deshalb, weil sie unter meinen Augen und durch meine Mitwirkung hervorgegangen sind.

Die hier mitgetheilten Versuche haben zwar viele Mühe und Arbeit gekostet, aber doch nur hier und da befriedigende Resultate gegeben. Indessen wird auch die Mittheilung der misslungenen Versuche nicht ganz nutzlos sein.

Nichts scheint so leicht als Email zu bilden, und doch zeigen sich bei den Versuchen darüber eine Menge unerwarteter Schwierigkeiten.

Aus allen leichtflüssigen Gläsern lassen sich, wenn man ihnen strengflüssige Oxyde zufügt, Emaillen bilden, wenigstens doch Flüsse, die den Emaillen sehr ähnlich sind. Email aber für einen gegebenen Zweck zusammenzusetzen, ist schwer, wenigstens mühsam.

Dass das schwerschmelzige Oxyd, der Emailbilder, nach der Natur des Schmelzglases, der Email-Grundlage, gewählt werden kann, ist klar. Das Zinnoxyd hat aber vor allen Emailbildern deshalb den Vorrang erhalten, weil es sich zu den Glasmassen schwer löslich verhält. Indess insbesondere in natronhaltigen Gläsern und in hoher Temperatur, oder bei lange fortgesetzter Schmelzung, was dasselbe ist, widersteht auch dieses Oxyd der auflösenden Kraft der Glasmasse nicht; es geht sogar bei einem nicht zu geringen Natrongehalte bald mit zu einem vollkommen hellen Glase über. Aus diesem Grunde ist das Zinnoxyd erst nach vollendeter Bildung der Emailgrundlage zuzumengen.

Die Schwierigkeiten bei den Versuchen im Kleinen sind bedeutender als wenn man im Grossen arbeitet, sollten sie auch nur aus der Ungleichheit der Temperatur, welche bei Versuchen im Kleinen oft eintritt, hervorgehen. Da, wo man bei Versuchen im Kleinen günstige Erfolge erhält, dürfen sie noch vortheilhafter im Grossen erwartet werden.

Die hier mitgetheilten Schmelzversuche sind in einem Zugofen gemacht, dessen Temperatur bis zur kräftigen Weissglühhitze gesteigert werden konnte. Die erste Reihe der Versuche, über die Erden- oder Erdalkali-Emaillen, mussten sämmtlich in der Weissglühhitze angestellt werden. Jede Schmelzung nahm, das An- und Abwärmen mit gerechnet, bis gegen 3 Stunden Zeit weg. Hiervon sind aber nur etwa zwei Stunden auf die Weisswärme zu rechnen. Aus dieser zur Erzeugung der Erdschmelzgläser nöthigen Temperatur ergiebt sich sogleich, dass

dergleichen Zusammensetzungen zur Deckung der Metalle nicht anwendbar sein können. So erwies es sich auch. Als Beschickungsversuche bei Hüttenprocessen möchten diese Arbeiten aber doch einigen Nutzen haben.

Die Alkalierdgläser, so wie die bleihaltigen Alkalierdgläser, welche in Email verarbeitet wurden, erforderten zu ihrer Erzeugung nicht die Hälfte der Zeit, welche die Erdenschmelzgläser bedurften, und immer nur die dunkle Weisswärme. Im Grossen schmilzt man die Gründung und Email-Grundlagen in mit Draht und Haarlehm beschlagenen Häfen zu 20 bis 30 Pfd. Einsatz. Den Emailbilder setzt man kurz vor dem Ausschütten der Masse zu und rührt dabei alles gut um. Man schüttet und kratzt die Masse aus dem Hafen ins Wasser. Bei schwerschmelziger Gründung muss der Hafen zerschlagen und das Gefrittete davon gesammelt werden.

Die kleinen Emaillirversuche auf Gusseisenstücken wurden sämmtlich unter der Muffel eines grossen Probirofens angestellt.

Der Gehalt an feuerfesten Bestandtheilen der angewandten Stoffe ist nach den hier folgenden Aufstellungen berechnet.

Thonhydrat. Der Wassergehalt dieses Körpers ist nach eigenen Versuchen zu 34 p. C. angenommen.

Elbingeröder Thon. Dieser hält, nach eigner Zerlegung, so wie er im reinsten Zustande aus der Kuhle geholt wird, 56 p. C. Kiesel und 42,4 p. C. Thonhydrat. Diesen Thon aus der sogenannten Sandkuhle bei Elbingerode würdigt man jetzt noch nicht so wie er es verdient. Er enthält noch eine geringe Menge Kali und Natron beigemischt und ist hier und da mit einigen feinen Eisenoxydhydrat-Körnern gemengt, welche aus verwittertem Schwefeleisen hervorgegangen sein mögen. Durch's Schlämmen kann der Thon von dieser Beimengung getrennt werden. Kalk kommt darin nur in Spuren vor. An verschiedenen Stellen ist dieser Thon auch durch Kohlenstoff geschwärzt. Er schichtet mit reinem Quarzsande und Quarzkörnern. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieses Mineral von dem benachbarten Granit abstammt und hierher in die Kuhle auf ein Thonschiefergebilde abgesetzt ist. Leicht getrocknete Stücke dieses Thons zerspringen und zerknistern, bringt man sie plötzlich in erhöhte Temperatur, durchaus in kleine Stücke.

Diese bekannte Eigenschaft mehrerer Thone hat den einen und andern Unerfahrenen von der Anwendung dieses Materials abgeschreckt.

Kalkhydrat ist zu 75 Calciumoxyd und 25 Wasser berechnet.

Das *basische kohlensaure Natron* wurde vor der Anwendung bis zum Schmelzen calcinirt; so ist es als wasserlos betrachtet und aus 58,757 Natron und 41,243 p. C. Kohlensäure bestehend angenommen worden.

Borax wurde geschmolzen angewandt, und so als wasserlos betrachtet.

Chlorblei. 100 Theile desselben wurden für 86,44 Theile Bleioxyd genommen.

Das *Zinnoxyd* wurde vor der Anwendung stets scharf durchgeglüht.

Vom Email überhaupt. Beachtung einiger Erfordernisse des Emails.

Man weiss, dass Email aus einer glasartigen Grundlage, welche durch irgend ein Oxyd, durch den Emailbilder, trübe oder undurchsichtig gemacht worden ist, besteht; wir wissen ferner, dass die Trübe durch die Mengung des Emailbilders mit der Grundlage erzeugt ist. Die Trübe oder Undurchsichtigkeit der Deckgläser ist eine wesentliche Eigenschaft derselben, indem sie zur Deckung verschiedener Unterlagen bestimmt sind; was ihnen unterliegt, muss durch sie nicht unterschieden oder erkannt werden können. Man deckt mit ihnen entweder Töpfergut oder Metallwaaren, indem man darauf das Email trägt und dasselbe in einer schicklichen Wärme darauf brennt. Mit dem Töpfergute vereinigen sich die Emaillen chemisch, den Metallen aber hängen sie nur mechanisch an. Hieraus und aus der Temperatur, in welcher man die Deckgläser aufbrennt, geht ihre verschiedene Zusammensetzung hervor.

Die hellen, durchsichtigen, glänzenden, leicht schmelzenden Gläser, oder auch solche Stoffe, welche leichtschmelzig sind und nach der Schmelzung durchsichtig und glänzend hervortreten, nennt man Glasuren. Trübt man die Glasuren durch irgend einen feinpulverigen schwerschmelzigen Körper so sehr, dass die Unterlage, auf der sie geschmolzen sind, durch sie

nicht mehr hindurchscheinen kann, dann hat man daraus ein Email gebildet.

Die Emaillen sind, im Ganzen genommen, mehr oder minder weiss, man giebt ihnen aber auch sehr verschiedene Farben.

Da namentlich das Weiss-Emailliren gewisser Töpferwaaren schon früh üblich war, so benutzte man die Eigenschaft des Bleioxyds, mit einem gewissen Theile Kieselerde und Kali ein leichtflüssiges, dichtes, farbloses Glas zu bilden, welches man sodann mit dem schwerschmelzigen Zinnoxyde zu Email umänderte. Dieses Email wurde darauf zart gerieben und mit Wasser auf die Töpferwaare aufgetragen und aufgebrannt. Bei fortschreitender Kenntniss dieses Processes fing man zuerst bei der guten weissen Töpferwaare an, den Bleioxydzusatz zu beschränken und endlich hier und da ganz zu verwerfen, indem man wahrnahm, dass dieser Körper, wenn er in überwiegender Menge zugesetzt war, das Ansehn der Waare, indem sich der Ueberzug zersetzte, bald verdarb. Man konnte sich in diesem Falle leicht durch die Alkalien helfen; etwas zu viel von diesem Flussmittel schadet hier kaum, denn dieses Mehr fand selbst an dem zu emaillirenden Gegenstande Stoffe, womit es sich vereinigen konnte und unschädlich wurde. Auf der andern Seite schadete auch etwas zu wenig alkalisches Flussmittel nicht leicht, weil man dieses durch höhere Temperatur und längeres Verweilen des zu emaillirenden Gegenstandes im Feuer, oft ohne Gefahr, ersetzen konnte. Es zeigten jedoch vielfältig angestellte Versuche, dass auf diese Weise emaillirte Waare nicht den schönen fettartigen Glanz besass und dabei kostspieliger war als Email mit Bleioxydzusatz; man bemühte sich deshalb, Bleioxyd mit andern Stoffen in solchen Verhältnissen anzuwenden, dass die Waare die bezeichnete gute Eigenschaft ohne die angedeuteten Fehler erlangte.

Das Emailliren der Metalle hat grössere Schwierigkeiten. Bei den mit Sauerstoff wenig verwandten Metallen muss das aufzutragende Email zum Schmelzen derjenigen Temperatur nicht bedürfen, in welcher das Metall schmelzen würde. Bei den mit Sauerstoff stark verwandten Metallen muss das Email eher fliessen, als sich die Oberfläche solcher Metalle merklich oxydirt, sonst löst sich das Email vom Metalle leicht ab. Da sich unoxydirte Stoffe mit oxydirten nicht mischen, darnach

auch durch Mischung nicht anhaften können, so wird es nothwendig, das Anhaften des Oxydirten an das Unoxydirte durch eine rauhe Oberfläche des letztern zu befördern.

Die Emaillen für Metalle müssen insbesondere nicht so gebildet sein, dass sich daraus bei dem Zerreiben derselben im Wasser einige ihrer Bestandtheile durch das Wasser wieder ausziehen lassen; auch muss das feine Pulver im Wasser beim Zerreiben nicht wieder in Hydrat verwandelt werden, welches sich beim Aufbrennen derselben wieder zersetzt, wobei Blasen entstehen, welche das Anhaften des Emails, insbesondere an Eisen, welches sich hierbei oxydirt, verhindert.

Sind undichte Emaillen oder Deckgläser aufgebrannt und man bespritzt sie mit Dinte und lässt diese darauf trocken werden, so kann diese durch Wasser, ohne Flecken zurück zu lassen, nicht wieder abgewaschen werden.

Oberflächenbeschaffenheit der zu emaillirenden unedlen Metalle und was die Anhaftung des Emails überhaupt fördert.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass nur an einer von Oxyd, Kohlenstoff und kohlenstoffhaltigen Körpern befreiten Metalloberfläche Email gut haftet. Die Rauhheit der Oberfläche des Metalles erleichtert die mechanische Anhaftung gar sehr. Einige widersprechen dieser Ansicht; sie halten eine oxydirte Oberfläche für fördersam, sie scheinen die oxydirte Oberfläche der Metalle mit der der Töpferwaare zu vergleichen, was offenbar gegen die Natur der in Rede stehenden Materien läuft. Eine sehr geringe Oxydation der Metalloberfläche, welche mit Email überzogen werden soll, lässt sich annehmen, dürfte im Stande sein, die Verwandtschaft der mit einander in Berührung kommenden Materien zu begünstigen.

Um die angedeutete Absicht zu erreichen, beizt man das Eisen gemeiniglich in verdünnter Schwefelsäure; besser würde dazu die verdünnte Chlorwasserstoffsäure sein, da diese mit dem Eisen leichtlöslichere und schwerer zu zersetzende Verbindungen als die Schwefelsäure erzeugt. Durch diese Beizung wird die Oberfläche des Eisens vom anhangenden Oxyde und einigen andern, vom Gusse herrührenden Stoffen befreit, zugleich auch rauh gemacht. Eben so wird bei dieser Arbeit Kohlen-

stoff, welcher mit dem Gusseisen verbunden ist, hervorgehoben, daher auf die Oberfläche des Eisens abgesetzt; auch dieser muss entfernt werden. Es kann nur durch eine scharfe und sorgfältige Reibung der gebeizten Oberfläche, da, wo sie mit Deckglas überzogen werden soll, geschehen. Nach dieser Arbeit sind die Eisenwaaren gut abzuwaschen, schnell und sorgfältig zu trocknen und vor einer abermaligen Oxydation zu schützen.

So wie eine mit Oxyd bedeutend belegte Metalloberfläche das Abschiefern des Emails begünstigt, so wird der anhangende Kohlenstoff das Aufblähen oder Blasenwerfen des Deckglases befördern, indem das Email, die erhöhte Temperatur und der mit der Luft zutretende Sauerstoff die Zersetzung des Graphits in Kohlenoxydgas und Kohlensäure veranlassen.

Es ist vor allem erforderlich, die Stoffe, woraus das Email zusammengesetzt ist, vorher durch Schmelzung zu einem homogenen Gebilde zu vereinigen, damit nicht, wenn damit die Metalloberfläche überzogen ist, bei dem Aufschmelzen Zersezzungen und Vereinigungen der Stoffe vorgehen, welches denselben Fehler erzeugen würde, den eine oxydirte oder mit Graphit oder Kohlenstoff überzogene Oberfläche hervorbringt.

Ferner, je leichtflüssiger das Email ist, desto kürzere Zeit ist das zu emaillirende Geschirr der Gefahr der Oxydation ausgesetzt; im umgekehrten Falle läuft man Gefahr, zu vielen Ausschuss zu bekommen. Diese erforderliche Leichtflüssigkeit kann dem Email nur durch die Zusammensetzung der Erden in schicklichen Verhältnissen mit alkalischen Flüssen, oder durch Blei- oder Wismuthoxyd gegeben werden.

Erdalkali-Emaillen.

Es ist wünschenswerth, zunächst zum Email solche Stoffe anzuwenden, welche ohne bedeutende Kosten und in Menge zu erhalten sind. Hiernach sind zuerst Zusammensetzungen aus weissem Glase, Quarz, weiss gebrannten Knochen, Thon, Kreide, Gips, Schwerspath, Kochsalz und kohlensaurem Kali, mit Zinnoxyd versetzt, angewandt worden. Diese Körper wurden in verschiedenen Verhältnissen zusammengebracht und in einem guten Zugofen bei Weissglühhitze durch ein 2stündiges Schmelzfeuer zu vereinigen gesucht. So wurden, nach dem

äussern Ansehen zu urtheilen, mehrere wohlgerathene Emaillen gebildet, welche von dichter oder nur fein- oder kleinblasiger Beschaffenheit waren. Alle hatten den Fehler, sich zur Emaillirung der leichtoxydabeln Metalle, z. B. des Gusseisens, zu strengflüssig zu zeigen; nur wenige derselben konnten in einem scharf geheizten Probirofen unter der Muffel nach 5 Minuten zum Fritten gebracht werden. Auf Töpfergut zeigten sie sich zweckmässig, indem sie nicht allein gut deckten, sondern auch einen harten, stark glänzenden, unlöslichen Ueberzug gaben. Hiernach darf man glauben, dass Erdalkali-Emaillen auf Eisen nicht anzuwenden sind; die Leichtoxydirbarkeit des Eisens und die nöthige Temperatur werden jede Bemühung vereiteln. Auch auf Gold und Silber sind sie nicht einmal zu verwenden, indem die am besten zusammengesetzten Erdalkali-Emaillen immer noch eine Temperatur über 28° W. verlangen, bevor sie gut fritten. Sie tritt demnach auf den vollen Schmelzpunct der genannten Metalle.

Allgemeine Resultate über die angewandten Stoffe.

Gemeines weisses Glas. Dieses kann als ein zweckmässiger und wohlfeiler Körper die Stelle der Kieselerde, mit einigem Kalk-, auch wohl mit etwas Alaunerdegehalt und mit einem ziemlich bekannten Alkaliantheile, vertreten.

Quarz oder auch reiner Quarzsand sind in ziemlicher Menge und Güte zu erhalten. Wo es darauf ankommt, beide Körper vollkommen rein anzuwenden, sind sie selbst von den letzten Spuren der färbenden Oxyde leicht zu befreien.

Weiss gebrannte Knochen. Diese dürfen zum Email nur vorsichtig zugesetzt werden; sie erzeugen zwar ein glänzendes, unlösliches, dabei zugleich aber auch schwer und langflüssiges Email. Die Knochen werden bei der Emailbildung durch die mit in Anwendung kommenden Alkalien zersetzt. In diesem Falle können sie, selbst durch die Freiwerdung des Kalkes und des erzeugten phosphorsauren Alkali's, als schickliches Flussmittel verwendet werden.

Thon- und Kalkhydrat bewähren sich in Verbindung mit Kieselerde gut. Die Kalk-Thonsilicate gehören zu den leichtschmelzigsten Erdgläsern. Ist bei diesen Stoffen zugleich auch

Kieselerde und Bleioxyd, dann tritt das letztere zunächst mit der Kieselerde, dann mit dem Thone und am unvollkommensten mit dem Kalke in chemische Verbindung. Kali und Kalk wollen sich nicht mischen.

Gips und Schwerspath sind bei Emailcompositionen jeder Art zu verwerfen. Ist Kali oder Natron mit zugesetzt, so werden sie, insbesondere im Verein mit Kieselerde, durch diese Stoffe zerlegt, es werden also schwefelsaure Alkalien gebildet, die sich sodann auf die Oberfläche des Emails ausscheiden, also demselben so viel von diesem Flussmittel entziehen, als etwa zur Sättigung ihres Schwefelsäuregehaltes nöthig ist, folglich wird hierdurch Strengflüssigkeit erzeugt. Da sich nun auch Kali und Baryumoxyd nicht mischen, so bildet sich hier eine Masse von schwefelsaurem und freiem Kali mit Calcium- und Baryumoxyd. Können sie auf der andern Seite in Abwesenheit der alkalischen Stoffe nicht zersetzt werden, so bilden sie mit den vorhergenannten Stoffen eine strengflüssige, schmuzig grüne, fast leberartig gefärbte Verbindung, hier und da mit krytallinischem Gefüge, welche in Pulver, mit Säuren übergossen, einen Schwefelwasserstoff-Geruch ausstösst.

Kochsalz. Dieses ist da mit Vortheil, wegen seiner Wohlfeilheit, anzuwenden, wo Körper in Berührung treten, die dasselbe im Feuer zersetzen, z. B. Kalkhydrat und Bleioxyd; im entgegengesetzten Falle wird das Kochsalz unzersetzt aus der Verbindung gestossen, es bildet sich sodann ein Gemenge, welches salzig schmeckt und an der Luft feucht wird, sogar zerfliesst. Chlorverbindungen sind ohnehin nur da wohl zu trennen, wo Feuchtigkeit im Spiele ist und zersetzt werden kann.

Kohlensaures Kali. Dieses darf bei Emaillen ohne bleiischen Fluss nur in solcher Menge angewendet werden, als erforderlich ist, um mit den Erden ein leichtflüssiges Glas zu erzeugen. Dieses muss sich gegen die Kieselerde wie 2:3 verhalten; im entgegengesetzten Falle erzeugt man einen durch die Atmosphäre langsamer oder schneller zersetzbaren Körper.

Bittererde. Kohlensaure Bittererde hat sich bei keinem Versuche über Erdalkali-Emaillen zweckmässig gezeigt und auch bei den übrigen Emailbildungen gewährte sie keine Vortheile, selbst wenn die Bittererde kaustisch angewendet wurde.

Zinnoxyd. Es ist der beste Emailbilder, obgleich theuer. Nur nach der Leichtflüssigkeit und Durchscheinenheit desjenigen Glases, welches zu Email umgeändert werden soll, ist dessen Menge zu wählen. Nach den folgenden Versuchen glaubt man annehmen zu dürfen, dass nach Verhältniss der Zusammensezzung des Emails mit 8 bis 15 Pc. Zinnoxyd auszureichen ist.

Man wird jedoch bei keinem Email, vorzüglich bei denen ohne bleiische Flüsse, also wo man zu den alkalischen, insbesondere natron- und boraxhaltigen Flüssen seine Zuflucht nehmen muss, mit so geringen Zinnoxyd-Procenten ausreichen, wenn man das Oxyd sogleich mit den übrigen Gemengtheilen, wie es meistentheils zu geschehen pflegt, zusammenschmilzt; auf diese Art kann man wohl nur mit 20 — 30 Pc. Zinnoxyd ausreichen, insbesondere, wenn man die Masse in hoher Temperatur behandelt und sie lange im Feuer erhält. Die Theorie lehrt, dass Zinnoxyd mit Alkalien, längere Zeit im Feuer behandelt, ein durchsichtiges Glas giebt, welches sich auch schon vor dem Löthrohre deutlich wahrnehmen lässt. Wo 8 — 10 Pc. Zinnoxyd mit den Bestandtheilen des Emails zugleich eingesetzt wurden, erhielt man stets ein vollkommen klares Glas.

Bei dieser Behandlung wirkt nur das Zinnoxyd, welches bei der Zusammensetzung des Schmelzglases von den Alkalien nicht gelöst worden ist. Das Glas zu Email wurde hiernach zuerst vollkommen durch die Schmelzung gebildet, sodann erst das Zinnoxyd bei verminderter Wärme zugetragen, die Masse gut gerührt und zuletzt nur noch einige Minuten im Feuer gelassen.

Die emailbildende Eigenschaft des Zinnoxydes ist nur dann stark, wenn es vollkommen gut dargestellt ist.

Erdalkali-Emaillen von weisser Farbe.

Angabe der rohen angewandten Stoffe nach Pc.		Bestand nach Abzug der im Feuer flüchtigen Stoffe nach Pc.	
	Nr. 1.		
Weisses Glas	63,157	Weisses Glas	64,993
Weiss gebr. Knochen	21,052	Weiss gebr. Knochen	21,664
Salpeter	5,263	Kali	2,520
Zinnoxyd	10,517	Zinnoxyd	11,028
	99,989.		100,205.

War milchweiss, blasig, in Splittern durchscheinend.

Nr. 2.

Weisses Glas		47,682	Weisses Glas		50,814
Weiss gebr. Knochen		7,947	Weiss gebr. Knochen		8,469
Elbingerö- der Thon	Thonhyd.	1,684	Thon		1,185
	Kiesel	2,224	Kiesel		10,849
Kiesel		7,947	Kalk		2,397
Kreide		3,973	Kali		8,660
Kohlensaures Kali		11,920	Eschel		0,705
Eschel		0,662	Zinnoxyd		16,938
Zinnoxyd		15,894			1000 17.
		99,933.			

Bläulich-weiss, flachmuschlig, glasig, mit einzelnen kleinen Blasen. Diese Emailmasse wurde auf die Gründung Nr. 27 getragen. Sie bewies sich in den ersten 3 Minuten unschmelzbar, bei anhaltender Hitze schmolz das Email zwar mit der Gründung zu einer graulich-weissen runzligen Masse zusammen, die sich aber nach dem Erkalten vom Eisen abschieferte und durchscheinend war.

Nr. 3.

Kiesel	32,653	Kiesel	37,061
Kohlensaures Kali	24,489	Kali	18,834
Weiss gebr. Knochen	10,204	Weiss gebr. Knochen	11,511
Kreide	8,163	Kalk	5,192
Zinnoxyd	24,489	Zinnoxyd	27,625
	99,998.		100,223.

Flachmuschlig, glänzend, durchscheinend, blasig. Das Email war auf der Gründung zwar gefrittet, war aber grau geworden und sprang vom Metalle ab.

Nr. 4.

Kiesel	42,900	Kiesel	46,956
Gebr. kohlens. Natron	18,591	Natron	11,955
Kohlens. Kali	12,768	Kali	9,308
Kochsalz, gebrannt	1,225	Kochsalz	1,340
Kalkhydrat	12,257	Kalk	10,062
Zinnoxyd	18,416	Zinnoxyd	20,157
	106,157.		99,778.

Wie Nr. 3.

Nr. 5.

Weisses Glas	52,173	Weisses Glas	56,417
Weiss gebr. Knochen	17,391	Weiss gebr. Knochen	18,807
Salpeter	4,347	Kali	2,187
Gebr. kohlens. Natron	17,391	Natron	13,176
Zinnoxyd	8,695	Zinnoxyd	9,403
	99,997.		99,990.

Glasig, dicht, flachmuschlig, an dünnen Stellen schwach durchscheinend. Liess sich von der Gründung Nr. 28 mit dem Nagel des Fingers leicht abkratzen. Auf der Gründung Nr. 29 war zwar Vereinigung erfolgt, allein die Masse war grau geworden und liess sich leicht vom Eisen kratzen.

Nr. 6.

Kiesel	36,300	Kiesel	43,604
Gebr. kohlens. Natron	25,929	Natron	18,295
Kohlens. Kali	10,803	Kali	8,844
Gebr. Kochsalz	1,037	Kochsalz	1,245
Kalkhydrat	10,371	Kalk	9,339
Zinnoxyd	15,557	Zinnoxyd	18,682
	99,997.		100,009.

Milchweiss, stark blasig. Verhielt sich ganz wie Nr. 5.

Nr. 7.

Weisses Glas	40,677	Weisses Glas	44,206
Weiss gebr. Knochen	6,779	Weiss gebr. Knochen	7,368
Elbingerö- Thonhyd.	1,436	Thon	1,030
der Thon Kiesel	1,897	Kiesel	9,430
Kiesel	6,779	Kalk	2,077
Kreide	3,389	Kali	7,536
Kohlens. Kali	10,169	Eschel	0,613
Eschel	0,564	Natron	12,988
Gebr. kohlens. Natron	20,338	Zinnoxyd	14,738
Zinnoxyd	13,559		99,986.
	105,587.		

Weiss, dicht, glasig, flachmuschlig, an den Kanten schwach durchscheinend. War auf die Gründung Nr. 29 nach 5 Minuten zusammengefrittet. Liess sich nach dem Erkalten vom Eisen nebst der Gründung abkratzen. Auf der Gründung Nr. 28

war die Masse grau geworden und nach 5 Minuten Feuerung erst schwach gefrittet. Das Email liess sich von der Gründung mit dem Fingernagel abkratzen.

Da die aus den bezeichneten Materien gebildeten Emaillen eine zu grosse Strengflüssigkeit besassen, so ging man zur Wahl anderer Stoffe über, welche zwar theurer sind, aber mehr versprechen.

Alkalierd-Emaillen.

Als Erden wurden nur die Kiesel-, Thon- und Kalkerde, die letztere zum Theil als phosphorsaures Salz, als sehr fein zerriebene weiss gebrannte Knochen *(Kläre)* gebraucht.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass diese Stoffe, in mannigfaltigen Verhältnissen mit einander versetzt, zu Glas schmelzen. Versetzt man diese Stoffe mit kohlensaurem Natron oder Borax oder mit beiden zugleich in solchen Verhältnissen, dass ein leicht flüssiges Glas gebildet werden kann, dann darf man nur noch Sorge tragen, es so zusammenzusetzen, dass es weder durch dauerndes Kochen mit Wasser, noch durch schwache Säuren, welche bei der Speisebereitung benutzt werden, verändert wird. Schwefeln können sich diese Art Schmelzgläser ohnehin nicht, mithin ist es auch nicht möglich, sie durch verschiedene Speisen, z. B. durch Kohl, Sauerkohl, Vitusbohnen und dergleichen zu entfärben und unanschnlich zu machen oder gar zu verderben.

Ueber das Verhältniss dieser Zusammensetzungen bestehen noch wenig Erfahrungen. Aus meinen Versuchen ergiebt sich, dass die genannten Erden ihr gleiches Gewicht und noch etwas mehr alkalischen Fluss, welcher ungefähr zur Hälfte aus Natron und Borax besteht, zu ihrer Verglasung aufzunehmen im Stande sind, ohne eine im Wasser und den schwachen vegetabilischen Säuren lösliche Email-Grundlage zu erzeugen. Die quantitativen Verhältnisse der genannten Erden zu einander und der Alkalien können aus den nachfolgenden Beispielen beurtheilt werden. Leicht werden sich diese Zusammensetzungen auch noch nach der einen oder der andern Absicht abändern lassen.

Auch diesen Emaillen wurde das Zinnoxyd nach vollkommener Glasbildung zugesetzt. Ferner wurden ihnen mit Vor-

theil 12—16 Proc. Salpeter zugefügt, um dadurch färbende Stoffe, wie das Eisenoxydul und Kohlenstoff, welche den Materien, woraus das Email gebildet ist, gemeiniglich beigemengt sind, aufs höchste zu oxydiren und ihnen so die färbende Eigenschaft zu nehmen. Das Kali, welches der Salpeter nach seiner Zersetzung in der Mischung lässt, muss als Flussmittel stets mit berücksichtigt werden. Dasselbe lässt sich durch den Zusatz von Braunstein und Arsenik erreichen. Manganhyperoxyd aber färbt die Emaillen auch in kleiner Menge sehr bedeutend, wie No. 9 ein Beispiel davon giebt; Arsenik wählt man nicht gern, im Falle die Emaillen mit Speisen in Berührung kommen können. Es wurden auf diesem Wege verschiedene Emaillen bereitet, welche eine schöne weisse Farbe hatten und nur an den Kanten schwach durchscheinend waren, welche sich dazu in der Oelflamme leichtschmelzig zeigten, nach dem Erkalten einen schönen und starken Glanz besassen und allen den Lösungsmitteln hinreichend widerstanden, welche in den Küchen auf sie einzuwirken pflegen.

Verschiedene Beispiele von Alkalierd-Emaillen.

Angewandte rohe Stoffe nach Procenten.		Bestand nach Abzug der im Feuer flüchtigen Stoffe nach Procenten.	
	No. 8.		
Elbinger. Thon (Thonhydrat	3,681	Thon	3,152
Elbinger. Thon (Kiesel	4,869	Kiesel	25,124
Kiesel	14,492	Kalk	5,642
Kalkhydrat	5,797	Natron	22,649
Gebr. kohlens. Natron	29,710	Borax	22,567
Gebr. Borax	17,391	Kali	3,938
Salpeter	6,521	Zinnoxyd	16,925
Zinnoxyd	13,043		99,997.
	95,594.		

Dichtes, muschliges Email, von schöner weisser Farbe. In der Flamme des Oellichts leicht schmelzbar.

Diese Mischung kann zum Emailliren des Eisens nicht verwendet werden; sie stösst in starker Wärme beständig Blasen vom Eisen auf. Bei dem Zerplatzen der Blasen verbrennt das daraus hervortretende Gas mit blauer Flamme. So wie sich das Blasenwerfen gelegt hat, breitet sich zwar die Masse

auf dem Metalle glänzend aus, jedoch haftet sie nicht, indem sich das Eisen bei dem Blasenwerfen des Deckglases bereits zu sehr oxydirt hat.

Es ist anzunehmen, dass das Deckglas bei dem Zerreiben im Wasser, um es zum Auftragen geschickt zu machen, Wasser und auch einige Kohlensäure anzieht, welche sich in der Hitze durch das Eisen zersetzen.

No. 9.

Elbinger. Thon	Thonhydrat	3,533	Thon	2,919
	Kiesel	4,689	Kiesel	23,461
Kiesel		14,097	Kalk	5,224
Kalkhydrat		5,580	Natron	21,217
Gebr. kohlens. Natron		28,928	Borax	21,079
Gebr. Borax		16,887	Kali	5,119
Salpeter		8,810	Manganoxyd	0,091
Braunstein		0,073	Kläre	6,965
Kläre		5,580	Zinnoxyd	13,935
Zinnoxyd		11,160		100,010.
		99,337.		

Gab ein von Ansehen liebliches, an der Oelflamme leichtschmelziges Email.

Diese Bildung lässt die Erscheinung, bei dem Aufbrennen auf Eisen, von No. 8 nicht wahrnehmen. Es bildet einen ebenen, brauchbaren, glänzenden Ueberzug. Da dieses Email die Bestandtheile des eben zuvor aufgeführten hat, so darf man vielleicht annehmen, dass der etwas geringere Alkaligehalt so wie der Klärezusatz diese Veränderung bewirkt haben. Durch die Zersetzung der Kläre des Deckglases wurde ein Theil phosphorsaures Natron gebildet. Bei dem Einschmelzen der Stoffe entband sich Anfangs eine bedeutende Gasmenge, hiernach floss alles ruhig und dünn. Bei dem Zerreiben des Deckglases im Wasser aber hatte sich dasselbe offenbar in zwei mehr oder minder verschiedene Substanzen geschieden; nach dem Eintrocknen des Zerriebenen hatten sich in der Reibschale zwei ungleiche Absätze über einander gelegt. Die untere Lage hatte die Beschaffenheit des zerriebenen Glases; die obere war grau, zähe, schmeckte ätzend und wirkte stark alkalisch. Bei näherer Prüfung ergab sich, dass dabei ein Bedeutendes von phosphorsaurem Natron war. Es dürfte hieraus hervorgehen,

dass dieses Salz mit Kiesel keine Verbindung eingehen kann. Diese Erscheinung nimmt zu, so wie der Klärezusatz anwächst.

	No. 10.		
Thonhydrat	10,049	Thon	9,553
Kalkhydrat	7,375	Kalk	7,553
Kiesel	14,705	Kiesel	20,074
Gebr. kohlens. Natron	33,333	Natron	26,735
Gebr. Borax	16,911	Borax	23,085
Salpeter	11,764	Kali	7,475
Zinnoxyd	4,411	Zinnoxyd	6,021
	98,548.		100,496.

Gab ein milchweisses, dichtes, flachmuschliges, an der Flamme des Oellichtes leichtschmelziges Email. Giebt auf Glasscherben nach dem Einbrennen ein durchsichtiges Glas.

Bleiische Alkalierd-Emaillen.

Da jedoch die Alkalierd-Emaillen bei der grössten Leichtflüssigkeit noch den den Alkalien eigenthümlichen zähen Fluss zeigen, so wurden einem Alkalierd-Email 10 Proc. Bleioxyd zugefügt, um dadurch die genannte üble Eigenschaft zu entfernen. In der That reichen auch hier die wenigen Theile von Bleioxyd hin, um eine grössere Leicht- und Dünnflüssigkeit zu erzeugen.

Angewandte rohe Stoffe nach Procenten.		Bestand nach der Schmelzung nach Procenten.	
	No. 11.		
Thonhydrat	9,453	Thon	7,819
Kiesel	14,128	Kiesel	17,706
Kalkhydrat	4,726	Kalk	4,442
Gebr. kohlens. Natron	27,883	Natron	20,532
Gebr. Borax	17,331	Borax	21,721
Salpeter	7,878	Kali	4,595
Bleioxyd	8,245	Bleioxyd	10,333
Kläre	2,363	Kläre	2,961
Zinnoxyd	7,878	Zinnoxyd	9,873
	99,885.		99,982.

Giebt ein weisses, dichtes, flachmuschliges, an der Flamme des Oellichtes leichtschmelziges Email.

Bleiische Erdalkali-Emaillen.

Diese Emaillen sind schon in früher Zeit versucht worden. Die einfachsten derselben bestehen allein aus kieselsaurem Alkali-Bleioxyd, welches durch Zinnoxyd getrübt worden ist, wie wir aus Neri's und Kunkel's Zeit bereits wissen. So ist es auch bei den venetianischen Emaillen bis auf den heutigen Tag. Das gelblich-weisse Email hat gemeiniglich noch etwas Antimonoxyd zugemengt. Alle diese Emaillen oder Deckgläser haben einen schönen Opal- oder Wachsglanz und sind sehr leicht-, dabei jedoch etwas dickflüssig.

Zur einfachen Glasirung der gemeinen rahmfarbigen Töpferwaare nimmt man in England zu 100 Glätte 40 zermahlenen Feuerstein, oder auch zu 80 cornischen Granit 100 Glätte. Trübte man diese Verbindung mit Zinnoxyd, dann würde Email gebildet sein.

Den Emaillen ohne Bleioxyd kann nie der schöne opalwachsartige Glanz gegeben werden; deshalb sind sie aber auch zur Deckung vieler Geräthe für den Hausgebrauch wohl nicht zu empfehlen. Allein sie sind gut als Grund für die Emailmalerei, da die alkalische Base, das Bleioxyd, wohl kaum irgend einen Farbestoff zerstört und ihn auch nur sehr selten matt lässt.

Es ist nicht zu leugnen, dass ein sehr grosser Bleizusatz bis nahe zur Hälfte der Masse bei dem Gebrauche des Gerätheс nur sehr nachtheilig sein kann. Kalkzusatz möchte sogar die Zersetzbarkeit der bleireichen Gläser sehr befördern; denn Bleioxyd, mit Kalk geschmolzen, giebt eine in Wasser lösliche Verbindung. Kiesel, Thon und Natron scheinen mit keinem grossen Kalk- und Bleiverhältnisse innige schwer lösliche Verbindungen zu erzeugen. Ein bedeutender Kalkzusatz, über 20 Proc., erregt schon bei dem gemeinen Glase grosse Neigung zum Verwittern.

Alle Kalk-, Alkali-, Blei-Emaillen, als feines Pulver in destillirtes Wasser geworfen und damit eine Zeit lang geschüttelt, geben recht bald eine Flüssigkeit, welche auf die Pigmente alkalische Wirkung übt. Auch Schwefelwasserstoff wirkt auf solche Flüssigkeiten.

Um die Zersetzbarkeit der bleiischen Emaillen zu mindern, ist bald Bleioxyd im Zustande der Glätte, bald für sich schwer

lösliches Bleisalz, bald Chlorblei, mit anderen Materien zusammenzufügen versucht worden. Die verwendeten Körper wurden so zusammengetragen, dass zu der Zusammensetzung von 11 bis 24 Proc. Bleioxyd gelangte. Die gewonnenen Schmelzproducte wurden nach allen äussern und chemischen Merkmalen als Gemische erkannt. Sie bildeten ein dichtes, glänzendes, an der Oelflamme leicht schmelzendes und auf Eisen sich gut artendes Email. Alle Stücke eines Emails zeigten auch eine gleiche Dichtigkeit oder Eigenschwere, die sich selbst nach der Zumengung des Zinnoxydes wenig abweichend bewies.

Bei einer Zusammensetzung, zu der schwefelsaures Bleioxyd gesetzt worden war, erfolgte zwar ein Email, wie vorstehend bezeichnet ist, allein es hatte sich bei der Bildung desselben darüber eine Decke von schwefelsaurem Natron ausgeschieden. Bei näherer Untersuchung des Emails wurde auch darin noch eine bedeutende Schwefelsäuremenge in Verbindung getroffen.

Mittelst Chlorblei und phosphorsauren Bleioxyds erfolgten unter gleichen Verhältnissen ähnliche Emaillen.

Statt des Bleioxydes Wismuthoxyd, welches mehrere analoge Eigenschaften des Bleioxydes wahrnehmen lässt, bei der Emailbildung anzuwenden, führt nicht weiter, das Wismuthoxyd steht dem Bleioxyde sogar weit nach und ist dazu bedeutend theurer als Bleioxyd.

Beispiele von bleifischen Erdalkali-Emaillen.

Angewandte rohe Stoffe nach Procenten.		Bestand nach Abzug der im Feuer flüchtigen Stoffe nach Procenten.	
	No. 12.		
Kiesel	50,000	Kiesel	52,936
Gebr. kohlens. Natron	15,000	Natron	9,521
Kalkhydrat	5,000	Kalk	4,051
Weiss gebr. Knochen	5,000	Phosphors. Kalk	5,401
Glätte	10,000	Bleioxyd	10,803
Zinnoxyd	15,000	Zinnoxyd	16,205
	100,000.		98,917.

Schön weisses, glasiges, an dünnen Stellen etwas durchscheinendes, grossblasiges Email.

No. 13.

Elbinger. Thon	Thonhydrat	4,136	
	Kiesel	5,463	
Kiesel		24,390	
Kalkhydrat		9,756	
Gebr. kohlens. Natron		26,829	
Glätte		14,634	
Zinnoxyd		14,634	
		99,842.	
Thon			3,214
Kiesel			35,150
Kalk			8,615
Natron			18,559
Bleioxyd			17,230
Zinnoxyd			17,230
			99,998.

Milchweiss, kleinblasig, an dünnen Stellen durchscheinend. Frittete auf feste Gründung nach 5 Minuten Feuerung gut.

No. 14.

Kiesel	32,258	Kiesel	43,291
Gebr. kohlens. Natron	12,903	Natron	10,173
Kalkhydrat	3,225	Kalk	3,392
Weiss gebr. Knochen	3,225	Phosphors. Kalk	4,193
Glätte	12,903	Bleioxyd	17,313
Zinnoxyd	16,129	Zinnoxyd	21,644
	80,643.		100,006.

Gab ein milchweisses blasiges Email, welches nach 5 Minuten Feuerung auf die Gründung No. 28 geschmolzen war und vollkommen gut haftete. Auch mit der Gründung No. 31 fand gute Verbindung statt, jedoch war der Ueberzug auf beiden Gründungen kleinrunzlig geworden. Etwas mehr Leichtschmelzigkeit des Deckglases wird diese Erscheinung entfernen.

No. 15.

Kiesel	31,413	Kiesel	36,730
Gebr. kohlens. Natron	22,438	Natron	15,414
Kohlens. Kali	9,349	Kali	7,453
Kochsalz	3,897	Kochsalz	1,048
Kalkhydrat	8,975	Kalk	7,870
Glätte	13,462	Bleioxyd	15,740
Zinnoxyd	13,462	Zinnoxyd	15,740
	99,999.		99,995.

Dichtes, hier und da mit einer kleinen Blase versehenes Email, welches nach 5 Minuten auf die Gründung No. 28 und No. 33 stark aufgefrittet war.

		No. 16.			
Kiesel		31,000	Kiesel		36,374
Gebr. kohlens. Natron		34,000	Natron		23,439
Kalkhydrat		3,000	Kalk		2,640
Weiss gebr. Knochen		3,000	Phosphors. Kalk		3,520
Glätte		16,000	Bleioxyd		18,773
Zinnoxyd		13,000	Zinnoxyd		16,426
		100,000.			101,172.

War bläulich-weiss, glasig, hier und da mit einer kleinen Blase versehen und an den Kanten schwach durchscheinend. Schmolz sogleich an der Flamme der Oellampe. War nach 3 Minuten auf der Gründung No. 28 völlig geflossen, jedoch blasig geworden. Wird dieses Deckglas auf eine seiner Mischung verwandtere Gründung geheftet, dann wird das Blasige verschwinden.

		No. 17.			
Elbinger. Thon	Thonhydrat	2,333	Thon		1,775
	Kiesel	3,082	Kiesel		36,284
Kiesel		28,348	Kalk		4,761
Kalkhydrat		5,504	Natron		18,901
Gebr. kohlens. Natron		27,889	Chlorblei		25,503
Chlorblei		22,109	Zinnoxyd		12,802
Zinnoxyd		11,099			100,025.
		100,364.			

Dicht, glasig, an den Kanten wenig durchscheinend. Schmolz sogleich an der Flamme des Oellichtes. Verhielt sich auf der Gründung No. 28 ganz wie das Email No. 16.

		No. 18.			
Elbinger. Thon	Thonhydrat	2,471	Thon		1,910
	Kiesel	3,264	Kiesel		37,973
Kiesel		29,154	Kalk		5,409
Kalkhydrat		6,025	Natron		20,332
Gebr. kohlens. Natron		29,543	Bleioxyd		20,718
Glätte		17,687	Zinnoxyd		13,773
Zinnoxyd		11,758			100,115.
		99,902.			

Wie bei No. 17. Auf der Gründung No. 28 verhielt es sich wie No. 16 und No. 17, war jedoch nicht so glänzend.

No. 19.

Elbinger. Thon	Thonhydrat	2,333	Thon	1,807
	Kiesel	3,082	Kiesel	35,923
Kiesel		27,522	Kalk	3,833
Kalkhydrat		5,688	Natron	19,234
Gebr. kohlens. Natron		27,889	Schwefels. Bleioxyd	26,168
Schwefels. Bleioxyd		22,293	Zinnoxyd	13,029
Zinnoxyd		11,100		99,994.
		99,907.		

Bläulich-weiss, dicht und glasig. Auf der Oberfläche hatte sich im Tiegel nach der Schmelzung der Masse eine Glaubersalzlage ausgeschieden. Das Email schmolz an der Lichtflamme sogleich. Auf der Gründung No. 28 verhielt es sich wie die Deckgläser No. 16 und No. 17.

No. 20.

Elbinger. Thon	Thonhydrat	2,212	Thon	1,679
	Kiesel	2,921	Kiesel	33,368
Kiesel		26,086	Kalk	4,652
Kalkhydrat		5,391	Natron	17,870
Gebr. kohlens. Natron		26,434	Chlorblei	24,112
Chlorblei		20,956	Wismuthoxyd	6,203
Wismuthoxyd		5,391	Zinnoxyd	12,105
Zinnoxyd		10,521		99,989.
		99,912.		

Wie No. 17, nur auf No. 28 der Gründung wenig glänzend.

No. 21.

Kiesel	28,0	Kiesel *)	33,700
Glätte	21,0	Bleioxyd	24,375
Zinnoxyd	11,0	Zinnoxyd	11,750
Bas. kohlens. Natron	4,0	Natron mit Einschluss des Kali's aus dem Salpeter	7,600
Borax	30,0	Borax	18,160
Elbingeröder Thon	4,0	Thon	1,700
Salpeter	8,0	Kalk	1,200
Kreide	2,0		98,485.
	108.		

*) Mit Einschluss des Kiesels aus dem Elbingeröder Thon.

Weiss, dicht, muschlig, glänzend, am Lichte leicht schmelzend. Haftete auf der Gründung No. 34 und No. 35 leicht und vollkommen gut mit vielem Glanze.

No. 22.

1¾ Loth Zinnoxyd, mit 5 Loth Kiesel und eben so vielem Bleioxyd, 1 Loth Kali und etwa 2 Gran Manganhyperoxyd zusammengeschmolzen, giebt gleichfalls ein gutes und feines Email von opalartiger Beschaffenheit; insbesondere eignet es sich zum zweiten oder dritten Ueberzuge.

Andere empfehlen 4 Theile der oxydirten Legirung aus 50 Zinn und 100 Blei, mit 4 Theilen Kiesel und 1 Theil Kochsalz zusammengeschmolzen.

Chaptal vereinigte 1 Theil Metalloxyd, welches aus einer Verbindung von gleich vielem Blei und Zinn hervorgegangen war, mit 1 Theile Kiesel und 2 Theilen gereinigter Potasche.

Will man zur Emailbildung kein Zinnoxyd anwenden, so können hierzu noch verschiedene andere sehr wohlfeile Körper obgleich nicht so genügend, doch noch mit Nutzen in Anwendung gebracht werden.

Die Hauptsache hierbei ist, nur solche Körper zu Emailbildern zu wählen, die einen ziemlich hohen Grad der Schmelzbarkeit besitzen und die sich bei der Vereinigung mit der Grundlage nicht leicht zersetzen. Zu solchen Körpern sind Kiesel, Thon und weiss gebrannte Knochen, auf das zarteste gepulvert, zu zählen. Baryt und Gips sind unbrauchbar.

Gründungen oder Unterlagen für die Deckgläser oder Emaillen.

Sie können stets weiss sein; Färbung derselben kann nur in besondern Fällen nützlich werden.

Erdalkali-Gründungen.

Gründungen, welche in der angehenden Weisswärme zwar fritten, allein zusammengehen und runzlig werden, sind nicht anzuwenden. Sie lassen wegen ihrer Zusammenziehung unbedeckte Metallflächen hervortreten, worauf Email nicht wohl haftet. Auch zu leichtflüssige Gründung, z. B. sehr leichtflüssiges Hohl- oder Fensterglas, deckt nicht gut. Glas, mit wenig Quarzpulver gemengt, artet sich schon besser, allein es frittet zu schwer und macht die Oberfläche zu rauh. Mit Glas, Kalk oder Thonpulver gemengt, ist es zu strengflüssig.

No. 23.

Eine Fritte, aus 61⅓ Kiesel und 33⅓ Aetzkali zusammengefügt und dazu 3 Theile Thonhydrat getragen, gab eine Masse, welche nach dem Aufstreichen und Bestäuben unter der Muffel in 4 Minuten in mässiger Rothgluth gut auf das Eisen gebrannt war. Das Eisen schien durch die Fritte schmuzig-grau durch. Das Email No. 9 wurde darauf geschmolzen und zeigte sich sehr gut.

No. 24.

Eine Zusammensetzung aus:

Kochsalz	23,5294
Kieselerde	35,2941
weiss gebrannten Knochen	17,6470
und Baryt, schwefelsaurem,	23,5294
	99,9999

hatte sich bei der Bearbeitung zwar zusammengefrittet, allein war zu strengschmelzig, daher nicht anwendbar.

No. 25.

Kochsalz	20
Kiesel	30
weiss gebrannte Knochen	15
Schwerspath	20
und kohlensaures Kali	15
	100

zusammengetragen und im Zugofen behandelt, hatten eine milchweisse, etwas blasige, im Bruche vollkommen kleinmuschlige, hier und da mit kleinen nadelförmigen Krystallen besetzte Masse gegeben, welche salzig schmeckte und Chlornatrium ausgeschieden hatte. Sie war unbrauchbar. Nimmt man aus der aufgeführten Gründung das Kochsalz weg und schmilzt die Masse, dann erhält man eine milchweisse, flachmuschlige, blasige, mehr oder minder glasige, nicht anwendbare Masse.

No. 26.

Die Zusammensetzung aus:

Flussspath	45,4545
gebranntem Gipse	45,4545
und Kieselerde	9,0909
	99,9999

gab eine sehr weisse, matte, blättrige, an dünnen Stellen durchscheinende, ziemlich schwere Masse, welche nach 5 Minuten Feuerung nur auf das Gusseisen gebacken war.

Bleiische Erdalkali-Gründung.

Auch die Gründungen scheinen zu ihrem Gelingen so wie die Emaillen des Bleies zu bedürfen.

No. 27.

Eine Masse aus:

Kreide	26,1956
Kieselerde	26,1956
Elbingeröder Thon	13,0434
Schwerspath	13,0434
phosphorsaurem Blei	13,0434
und kohlensaurem Kali	6,5217
	98,0431

geschmolzen, war graulich-weiss, dicht, kleinmuschlig, ins Splittrige gehend. Sie gab am Stahle schwierig Funken. Salpetersäure entzog ihr Blei.

Unter der Muffel war sie in 4 bis 5 Minuten auf Eisen gebacken, dabei rauh, nicht verglast und grau. Bei stärkerer Feuerung war die Masse in einzelne halbrunde Puncte zusammengegangen.

No. 28.

Es wurde eine Gründung aus:

Kieselerde	26,6666
Kreide	26,6666
Thon von Elbingerode	13,3333
kohlensaurem Kali	26,6666
und Mennige	6,6666
	99,9997

gebildet.

Sie gab ein gelblich-weisses, dichtes, durchsichtiges Glas, welches nach 3 Minuten auf Gusseisen fest aufgeschmolzen war und eine weisse Farbe zeigte.

No. 29.

Der nachfolgende Körper, aus:

Flussspath	62,3958
Kieselerde	12,5000
kohlensaurem Kali	12,5000
und Mennige	12,5000
	99,8958

zusammengesetzt, war klein- und unvollkommen muschlig, blasig und durchscheinend. Mehrere Proben auf Eisen, welche von 3 bis 8 Minuten in scharfer Hitze gewesen waren, hatten nur gefrittet, hafteten aber nur gering auf dem Metall.

No. 30.

Folgende Masse war aus:

Kieselerde	45,0000
gebranntem Natron	24,0000
Kalkhydrat	8,0000
Elbingeröder Thon	7,0000
und Glätte	16,0000
	100,0000

zu einem durchsichtigen Glase geflossen und hatte sich in 5 Minuten starker Rothgluth mit dem Eisen fest verschmolzen.

No. 31.

Die Zusammensetzung aus:

Gebranntem Natron	35,0000
Kieselerde	35,0000
Kalkhydrat	10,0000
Elbingeröder Thon	8,0000
und Chlorblei als Patentgelb	12,0000
	100,0000

hatte ein grünlich-weisses, dichtes, flachmuschliges, durchsichtiges Glas gegeben. Es war nach 5 Minuten auf dem Eisen geschmolzen. Kochte man das Pulver dieses Glases mit starker Salpetersäure, so war aus der Flüssigkeit Chlor und Blei auszuscheiden. Chlornatrium hatte sich bei der Mischung der Stoffe nicht ausgeschieden.

No. 32.

Die Verhältnisse von:

Gebranntem Natron	30,0000
Kieselerde	35,0000
Kalkhydrat	15,0000
Bleiweiss	15,0000
und Elbingeröder Thon	5,0000
	100,0000

haben ein dichtes, flachmuschliges, durchsichtiges Glas gegeben, welches sich nach 5 Minuten in der Rothwärme unvollkommen auf das Eisen gelegt hatte.

No. 33.

Die Verbindung aus:

gebranntem Natron	35,0000
Kieselerde	35,0000
Kalkhydrat	10,0000
und schwefelsaurem Bleioxyd	20,0000
	100,0000

gab ein dichtes, flachmuschliges, durchscheinendes, opalartiges Glas. Bei der Bildung der Verbindung hatte sich auf der Oberfläche derselben ein Salz ausgeschieden, welches sich bei der Prüfung desselben als schwefelsaures Natron bewies, allein es ergab eine fernere Zerlegung des Glases, dass dasselbe dennoch den grössten Theil der schwefelsauren Verbindung enthielt.

Diese Bildung war auf Eisen unter der Muffel in 5 Minuten unvollkommen geschmolzen, sie zog sich dazu bei etwas längerer Feuerung sogleich in Blasen zusammen. Schwefelsaure Verbindungen scheinen sich überhaupt in solchen Verhältnissen bei der Einwirkung auch nur sehr kleiner Mengen kohliger Stoffe nicht arten zu wollen.

Nun wurde, insbesondere bei der Bildung der Gründungen, zu einem grössern Zusatze von Bleioxyd geschritten, indem einige Vorversuche auf Zusammensetzungen solcher Beschaffenheit bereits hingewiesen hatten; allein hiermit wird die Anwendung der überzogenen Geräthe mancher Art wieder weit bedenklicher für den Hausgebrauch.

No. 34.

Es wurden 33 Theile Kiesel und geschlämmter Elbingeröder Thon, 3 Theile, zusammengemengt und dazu Glätte, 14½ Theile, und ½ Theil Salpeter gefügt und gut geschmolzen. Die Masse war milchweiss und blasig und bei mässiger Rothgluth auf dem Gusseisen wohl gehaftet und mit einer glänzenden Oberfläche versehen. Berechnet man den Bleigehalt der Gründung nach dem vollendeten Schmelzen derselben, dann ergiebt sich, dass er 35⅗ Proc. beträgt.

No. 35.

Auch wenn man 2 Theile Glätte und 4⅜ Theile Kiesel mit ½ Theile Kali mengt und gut schmilzt, dann wird gleich-

falls eine gute Masse zum Deckgrunde erhalten. Hier kommen 29,268 Proc. Bleioxyd in Betracht.

In den zuvor aufgestellten bleiischen Erdalkali-Gründungen findet sich weit weniger Bleioxyd.

Bildungen, welche die Absicht nicht nach Wunsch förderten.

Erdalkali-Emaillen.

No. 36.

Weisses Glas	23,5294
weiss gebrannte Knochen	23,5294
Elbingeröder Thon	11,7647
Zinnoxyd	11,7647
Gips	23,5294
Salpeter	5,8823
	99,9999.

Die Masse war nicht geschmolzen, nur zusammengebakken, sie liess sich unter den Fingern zerreiben.

No. 37.

Weisses Glas	14,8148
weiss gebrannte Knochen	14,8148
Elbingeröder Thon	7,4074
Zinnoxyd	11,1111
Gips	14,8148
kohlensaures Kali	22,2222
Kieselerde	14,8148
	99,9999.

Milchweisses, flachmuschliges, blasiges, an dünnen Stellen durchscheinendes Email. Auf der Gründung No. 27 war das Email nach 5 Minuten nur gefrittet, dabei hatte sich die Masse grünlich-schwarz gefärbt. Bei dem Erkalten schieferte sich alles vom Eisen ab.

No. 38.

Weisses Glas	14,8148
weiss gebrannte Knochen	14,8148
Elbingeröder Thon	7,7074
Zinnoxyd	14,8148
Gips	14,8148
kohlensaures Kali	33,3333
	100,2999.

Der Körper war weiss, im frischen Bruche flachmuschlig. Hier und da hatten sich Kalitheile ausgesondert. Nach einigen Tagen hatte die Masse Feuchtigkeit angezogen und war geborsten. Es hat hier an Kiesel gefehlt.

No. 39.

Zinnoxyd	14
Kiesel	40
gebrannte Knochen	34
kohlensaures Kali	12
	100.

War stark zusammengefrittet, graulich-weiss und so hart, dass man damit Glas ritzen und am Stahle spärlich Funken schlagen konnte.

No. 40.

Kieselerde	38,7096
weiss gebrannte Knochen	23,5023
Elbingeröder Thon	4,1474
kohlensaures Kali	19,3548
Zinnoxyd	13,8248
Eschel	0,4608
	99,9997.

Licht schmalteblau. Stark zusammengefrittet, dem vollkommenen Schmelzen nahe. Es ritzte Glas und gab am Stahl spärlich Funken.

No. 41.

Kieselerde	33,0882
getrocknetes Kochsalz	26,4705
Kreide	19,8529
Elbingeröder Thon	4,4117
Zinnoxyd	15,4416
Eschel	0,7352
	100,0001.

Grünlich-weiss, auf der Oberfläche runzlig, von salzigem Geschmacke. Hier und da hatte sich aus der Masse, insbesondere am Boden des Tiegels, Chlornatrium mit etwas Chloreisen in Drusenräumen abgesondert.

No. 42.

Kieselerde	20,5128
Kreide	10,2564
weisses Glas	10,2564
weiss gebrannte Knochen	10,2564
Elbingeröder Thon	5,1282
Zinnoxyd	10,2564
Gips	10,2564
kohlensaures Kali	23,0769
	99,9999.

Milchweisses, flachmuschliges, an dünnen Stellen durchscheinendes, mit wenigen Blasen versehenes Email. Es wurde auf die Gründung No. 27 getragen und war damit nach 5 Minuten scharf zusammengebacken, dabei grau geworden, löste sich auch hier und da vom Eisen nach dem Erkalten desselben ab.

No. 43.

Kieselerde	30,7547
Kreide	22,6415
Elbingeröder Thon	3,7735
Schwerspath	3,7735
kohlensaures Kali (dabei wenig Salpeter)	22,6415
Zinnoxyd	16,9811
	100,5658.

Wie No. 42.

No. 44.

Glas	50,0000
weiss gebrannte Knochen	20,8333
Flussspath	16,5979
Zinnoxyd	12,5000
	99,9312.

Milchweisses, blasiges, an dünnen Stellen durchscheinendes Email. Dürfte durch wenig Borax und Verminderung des Knochenpulvers leichtschmelzig werden. Mit der Gründung No. 26 war es bei 5 Minuten Feuerung noch nicht in Verbindung getreten.

No. 45.

Weisses Glas	62,7450
Salpeter	5,8823
Algarothpulver	5,8823
Zinnoxyd	22,6143
	97,1239.

Perlgraues, stark blasiges, glasiges Email. Dieses Email, auf die Gründung No. 26 getragen, war nach 5 Minuten verglast, allein schwarz und kleinrunzlig geworden, löste sich aber bei gewaltsamer Abkühlung des Eisens nur hier und da vom Metalle ab.

No. 46.

Kieselerde	45,5531
gebranntes Natron	19,7396
kohlensaures Kali	14,6420
Zinnoxyd	13,3405
Kochsalz	1,3015
Kalkhydrat	6,5075
	101,0842.

Gab eine weisse, klein- und flachmuschlige, durchscheinende, glasige Masse. War erst nach 5 Minuten starker Feuerung aufs Eisen gefrittet

No. 47.

Weisses Glas	46,1538
weiss gebrannte Knochen	15,3847
Zinnoxyd	7,6923
Salpeter	3,8461
gebranntes Natron	23,0770
phosphorsaures Blei	3,8461
	100,0000.

Gab eine bläulich-schwarze, undurchsichtige, dichte Steinmasse, welche ätzend laugenhaft schmeckte.

Bleiische Erdalkali-Emaillen.

No. 48.

Weisses Glas	75,0694
Zinnoxyd	12,5069
phosphorsaures Blei	12,5069
	100,0832.

Lichtbraun und bläulich-weiss gefleckt, stark glänzend, von pechartigem Glanze, flachmuschlig, scharfkantig und an

dünnen Stellen durchscheinend, im Ganzen dicht und hier und da blasig. Diese Masse gab auf dem Grunde No. 26 nach 5 Minuten eine schwarze runzlige Verglasung, welche sich bei gewaltsamer Abkühlung des Eisens ganz davon absonderte.

No. 49.

Zinnoxyd	3,7037
Gips	29,6292
Flussspath	37,0370
Mennige	7,4074
Glas	14,8148
gebrannter Borax	7,4074
	99,9995.

War unvollkommen geschmolzen, von gelblich-weisser Farbe und kleinblättriger, blasiger Beschaffenheit.

No. 50.

Zinkoxyd	15,7894
Knochen	5,4385
Kreide	15,7894
Kieselerde	21,0526
Elbingeröder Thon	10,5130
gebranntes Natron	21,0526
Mennige	10,5130
	100,1485.

Vollkommen geschmolzenes, durchsichtiges Glas, welches durch kupferiges Bleioxyd smaragdgrün gefärbt war. Wurde auf die Gründe No. 28 und No. 29 getragen, war nach 5 Minuten Feuerung nur schwach aufgefrittet und liess sich mit dem Nagel des Fingers von der Gründung und dem Eisen abkratzen.

No. 51.

Kieselerde	37,0370
Glätte	7,4074
gebranntes Natron	29,6296
Kalkhydrat	3,7037
gebrannte Knochen	3,7037
Zinnoxyd	18,5246
	100,0060.

Hatte milchweisses, blasiges Email gegeben, welches sich auf der Gründung No. 29 wie die vorhergehende Masse verhielt.

No. 52.

Kieselerde	26,2295
kohlensaures Kali	19,6775
Knochen	8,1968
Zinnoxyd	19,6775
Kreide	13,0655
Glätte	6,6120
gebranntes Natron	6,6120
	100,0708.

Gab eine lavendelblaue Masse von blasiger Beschaffenheit, worin sich einige dichte opalartige, weisse Theile ausgesondert hatten. Auf der Gründung No. 28 frittete es nach 5 Minuten bereits stark, so dass es nur durch ein Messer abgekratzt werden konnte. Auf dem Grunde No. 29 war es in derselben Zeit nur schwach gefrittet und beide Ueberzüge konnten leicht mit dem Fingernagel abgekratzt werden.

No. 53.

Kieselerde	23,5292
kohlensaures Kali	17,6469
weiss gebrannte Knochen	6,8623
Zinnoxyd	17,6469
Kreide	11,7646
Glätte	11,7646
gebranntes Natron	11,7647
	100,9800.

Gab eine bräunlich-schwarze, dichte, glasige Schlacke, welche einen ätzenden, laugenhaften Geschmack hatte.

No. 54.

Weisses Glas	10,2564
weiss gebrannte Knochen	10,2564
Elbingeröder Thon	5,1282
Zinnoxyd	7,6923
Gips	10,2564
kohlensaures Kali	15,3846
Kieselerde	10,2564
Chlorblei	20,5128
gebranntes Natron	10,2564
	99,9999.

Graulich-weisses, dichtes, flachmuschliges Email. Oben auf der Masse fand sich nach vollendeter Schmelzung eine salzartige Decke, welche sich bei näherer Prüfung als Chlorkalium bewies. Auf der Gründung No. 28 hatte die Masse nach 5 Minuten Feuerung sehr unvollkommen gefrittet, hing jedoch an der Unterlage ziemlich fest an.

No. 55.

Weisses Glas	45,0704
Salpeter	4,2252
Algarothpulver	4,2252
Zinnoxyd	18,2098
gebranntes Natron	22,5352
Chlorblei	11,2676
	105,5334.

Gab ein bläulich-weisses, dichtes, flachmuschliges Email, welches nach 5 Minuten mit der Gründung No. 31 und auch mit No. 28 stark gefrittet hatte.

No. 56.

Bleioxyd	3	Loth	47	Gran.
Thon	—	„	42	„
Kochsalz	—	„	31	„
kaustisches Natron	½	„	59	„
Kiesel	1	„	—	„
	5	Loth	59	Gran.

Die bezeichneten Bestandtheile wurden zusammengeschmolzen; sie gaben ein helles Glas. Hierzu wurden nun noch 3 Loth feines Kieselpulver gerührt. So wie diese Kieselmenge gut zum Glase gerührt war, wurde der Tiegel mit der Masse aus dem Feuer genommen. Das so gebildete Gemenge war nach dem Erkalten weiss und gut emailartig, von einem Glanze, welcher zwischen dem Glas- und Fettglanze inne stand. Das so erhaltene Erzeugniss war ohne Geschmack und schmolz leicht an der Flamme des Lichtes.

No. 57.

Schwefelsaures Bleioxyd	55,0000
gebr. kohlensaures Natron	15,0000
Gips	10,0000
Kieselerde	20,0000
	100,0000.

Gab ein gelblich-weisses, flachmuschliges, glasglänzendes, an den Kanten durchscheinendes und an der Flamme des Lichtes höchst leicht schmelzendes Email. Im Tiegel hatte sich über der gebildeten Masse ein Salzfluss abgesetzt; dieser bestand aus schwefelsaurem Natron, welches mit wenig Bleioxyd und Kiesel gemengt war. Das Email selbst war aus Bleioxyd, Kiesel und Kalk zusammengetreten, womit sich nur noch ein höchst geringer Natrontheil verbunden hatte. Schwefelsäure fand sich im Email nicht vor. Das schwefelsaure Blei so wie der Gips sind demnach hier gänzlich zersetzt worden.

No. 58.

Bleioxyd	64,098
Gips	10,830
kohlensaures Natron	2,523
Kieselerde	21,660
	99,111.

Gab ein grünliches, durch Eisen gefärbtes, nur durchscheinendes, an der Lichtflamme schwer schmelzbares Glas. Die Kieselsäure war auch hier zur Masse gerührt und darnach der Tiegel bald aus dem Feuer genommen worden. Auch hier war die Masse im Tiegel mit einer Decke von schwefelsaurem Natron überzogen, welche mit Gips und einer Spur Kieselsäure gemengt war. Bleioxyd war in dieser abgeschiedenen Masse nicht zu treffen. Das Glas, mit Salpetersäure behandelt, liess in der Flüssigkeit Schwefelsäure erkennen. Es ist nur im Verhältnisse des Natrons Gips zersetzt. Schwefelsaure Verbindungen können durch Natron nicht leichtschmelziger gemacht werden.

No. 59.

Es wurden der Masse No. 56 noch 2 Loth Kieselsäure und ¼ Loth schwefelsaures Barytpulver als Emailbilder zugesetzt und auch wie No. 56 im Feuer behandelt. Auch hier hatte sich eine salzige Decke gebildet und oben auf gelagert. Das gebildete Glas war lauchgrün und undurchsichtig. Die emailartige Masse war schwerschmelziger als die Bildung von No. 56. Die Färbung der Masse ist dem schwefelsauren Baryte zuzuschreiben. Die salzige Decke bestand aus schwefelsaurem Natron und Kochsalz, ohne eine Bleioxydspur, war dagegen mit unzersetztem Baryt etwas gemengt. Die Glas-

masse liess zerlegt einen geringen Chlor- und Schwefelsäuregehalt wahrnehmen.

No. 60.

Es wurden der Mischung von No. 56 Kieselsäure, 2 Loth, und Kläre, 1¾ Loth 15 Gran, als Emailbilder zugerührt und darnach sehr bald aus dem Feuer gehoben. Es hatte sich ein grossblasiges, bimssteinartiges, grünlich-weisses, an dünnen Stellen durchscheinendes und sprödes Email gebildet, welches sich auch in kleinen Splittern in der Lichtflamme unschmelzbar erwies.

No. 61.

Die Bestandtheile von No. 56 wurden statt mit Bleioxyd mit schwefelsaurem Blei, doch so versetzt, dass hier wie vorher gleiche Bleioxydmengen in die Beschickung gebracht wurden. Nach dem Schmelzen der Masse hatten sich im Tiegel zwei Lagen gebildet, nämlich eine schwefelsaure Salzmasse und eine andere darunter liegende, welche aus gelbem und etwas rothem Bleioxyde und etwas Thon bestand. Auch fand sich bei den Bleioxyden noch ein geringer Theil schwefelsaures Blei, für welches kein Zersetzungsmittel mehr vorhanden war, vor.

No. 62.

Kieselerde	33
Kalkhydrat	10
Elbingeröder Thon	2
Aetznatron	20
Kläre	10
Glätte	25
	100.

An den Kanten schwach durchscheinendes Email, schmelzbar in der Oelflamme. Die Kläre ist der Beschickung zuletzt, so wie alles im Flusse war, beigemengt worden. Auch wenn man die Kläre im Gemenge zu lange dem Feuer aussetzt, erhält man so wie bei der Kieselsäure mehr oder weniger helle Gläser.

Nr. 63.

Bleioxyd	2½	Loth	20	Gran.
Elbingeröder Thon	—	„	39	„
Kochsalz	—	„	24	„
Aetznatron	1½	„	—	„
Kiesel	1½	„	30	„
Kläre	¾	„	30	„
	6½	Loth	23	Gran.

Gab ein kleinblasiges Email, welches am Lichte schmolz. Die Kläre war auch hier wie bei No. 62 zugesetzt.

Die hier mit Kiesel und Kläre gebildeten Emaillen, welche am Lichte leicht schmelzen, lassen sich nicht schwer auf Metalle aufbrennen, thun auch ihre Dienste, im Falle man die Ueberzüge in keiner zu grossen Hitze aufheftet oder sie darin zu lange lässt; denn sonst erhalten sie grosse Durchsichtigkeit, indem sich die Emailbilder mit dem Glase ziemlich leicht vereinigen.

Von der Temperatur zum Emailliren; Einiges vom Emaillirofen; vom Vorwärmen der mit Gründung oder Email gedeckten Waare; von der Behandlung der Waare unter der Muffel; vom Abkühlen des Emaillirten.

Die Temperatur im Emaillirofen muss so hoch sein, dass das Emailpulver, welches man anwendet, auf dem Metalle so rasch als möglich schmilzt. Ein Muffelofen, in welchem die Muffel aus Eisen besteht, die ringsum von der Hitze des in dem dabei liegenden Schürloche erzeugten Flammfeuers bestrichen wird, dient zu kleineren Emaillirarbeiten recht gut; ist die Muffel dazu, zur möglichsten Abhaltung des Sauerstoffes und zur Erhaltung der nöthigen Temperatur, ganz ohne Zuglöcher und am Mundloche durch einen gut passenden Schieber verschlossen, dann eignet sie sich insbesondere zur Belegung der unedlen Metalle mit Email. Fürchtet man das Verderben der Waare durch abstäubendes Eisenoxyd, so kann man die Muffel auch aus schicklichen gut gebrannten Thonplatten errichten.

Zu Emailliröfen für grosse Stücke, z. B. für Stubenöfentheile, grosse Geräthe oder auch für die Bearbeitung mehrerer Küchengeschirre zugleich, richtet man die bekannten Flammöfen ein. Sie müssen so gebaut sein, dass man in ihnen leichter eine höhere Temperatur als man bedarf zu erregen im Stande ist. Die sogenannte Muffel des Ofens wird aus Backsteinen gewölbt. Sie zieht sich in angemessener Höhe der Länge nach durch den Ofen. Ihr Boden ist mit Backsteinen belegt. An der einen Seite der Muffel ist der Feuerheerd, drei, auch vier Füchse leiten von da die entbundene Wärme in die Muffel. Die Muffel ist an einem Ende mit einer

Mauer geschlossen, am andern aber mit einer zweiflügligen eisernen Thür versehen. Sie muss gut mit Lehm beschlagen oder mit Thonsteinen ausgesetzt sein. In jedem Flügel der Thür ist eine Späheklappe, wodurch das Innere des Ofens beobachtet werden kann. Hier und da sind die Muffeln auch wohl an beiden Enden mit den bezeichneten Thüren versehen. An der dem Feuerheerde gegenüber liegenden Seite der Muffel sind 3 oder 4 andere Füchse, durch welche der Muffel die Wärme und Flamme wieder entweicht und so noch ein besonderer Raum erhitzt wird, worin die mit Email belegten Gegenstände getrocknet und auch vorgewärmt werden. Von diesem Raume werden die Gegenstände nicht allein unter die Muffel gebracht, sondern sie gehen auch von da zur behutsamen Kühlung wieder in den Abwärmeraum zurück. Einige Oefen sind dagegen mit einem Gewölbe unter der Muffel versehen, worin auf Eisenplatten, unter welchen Kohlen brennen, vorgewärmt und abgekühlt wird.

Aus dem Abwärmeraume treten die Gase durch einen Schlot aus.

Hat man die zu emaillirende Eisenwaare gebeizt, abgewaschen und getrocknet, dann wird sie entweder mit Gründung oder sogleich mit Email überzogen. Sowohl die Gründung als auch die Emaillen werden zum feinsten Pulver auf einer Handmühle mit Wasser oder in porcellanenen Reibschalen zerkleint. Zu fein können die Stoffe nicht gerieben werden. Hiernach sammelt und trocknet man das Mehl und stellt es zum Gebrauche zurück. Man reibt es zum Auftragen mit Wasser, Alkohol, Terpentinöl oder mit Wasser, worin arabisches Gummi gelöst ist, an und trägt die Masse mit einem zarthaarigen Pinsel auf die Metalle; hiernach bepudert man den Ueberzug mit demselben Stoffe durch einen feinlöcherigen Beutel und stellt so die Waare in eine sehr warme Stube zum Trocknen. Ein zu dicker Ueberzug erhält leicht Risse, auch leicht Sprünge nach dem Aufbrennen. Ist sie trocken, dann bringt man sie in den Abwärmeraum, von wo sie, ist sie genugsam angewärmt, zum Aufschmelzen unter die Muffel gelangt. Der Muffel muss, bevor man in dieselbe Einiges einstellt, die erforderliche Temperatur gegeben sein. Ist auch die Aufbrennarbeit vollendet, dann trägt man die Waare schnell

in den Abwärmeraum, an die wärmste Stelle, zurück, bringt sie hier aber nach und nach an einen kühlern Ort, damit sich alles langsam zusammenzieht. Mag man die Waare ein oder mehrere Male mit Email zu decken haben, so muss bei dem Aufschmelzen des Emails stets so wie bei der ersten Deckung verfahren werden. Hiernach wird die fertige Waare in einem Magazine aufbewahrt.

Die Trocknung des nassen Ueberzuges geht ziemlich schnell, noch rascher muss die Abwärmung vor sich gehen. Sie ist in wenigen Minuten ins Werk gerichtet. Der nasse, aber wieder getrocknete Auftrag wird im Abwärmeraume bald gedunkelt. Die kohlehaltigen, nicht flüchtigen Stoffe, womit das Mehl auf die Waare getragen ist, zersetzen sich, allein sobald nun auch der jetzt freie Kohlenstoff des Auftrages vom Sauerstoffe der Luft im warmen Raume berührt wird, verschwindet er sehr bald und der Ueberzug ist wieder weiss. Etwa in dieser Periode trägt man die Waare vorn in die Muffel und lässt sie hier nach ihrer Stärke 4 Minuten oder länger stehen. Von hier schiebt man sie mitten unter die Muffel. Aus der Mitte der Muffel wird sie, ist es erforderlich, in den hintern oder heissesten Raum der Muffel gebracht und da einige Minuten, d.h. so lange gelassen, bis alles wohl aufgebrannt ist. Ist der Ueberzug genugsam geschmolzen, dann erscheint er glatt und wie mit Fett überzogen. Von der bezeichneten Stelle bringt man die Waare in den vordern Raum der Muffel und von da bald in den bezeichneten Abkühleraum. Hohle, im Innern emaillirte Waare hat man zu Zeiten in die Höhe zu richten, damit die Hitze auch ihr Inneres stark trifft. Schnell mit dem Aufbrennen fertig zu werden, begünstigt den Erfolg.

Emailgründung.

Bei den edeln und nicht leicht oxydabeln Metallen ist Vorgründung, vor dem Emailüberzuge, nur hinderlich; auch bei den leichtoxydabeln Metallen, z. B. bei dem Eisen, scheint sie, wenn nicht nachtheilig, doch unnütz zu sein. Der einzige Vortheil, den man bei der Vorgründung der zu deckenden Metalle haben kann, dürfte nur die Ersparung von Email sein. Hiergegen aber kann die grössere Schwerschmelzigkeit der zur Gründung zusammengesetzten Masse, also auch ihre Verschie-

denartigkeit vom Email das Abspringen der Emaillirung, das Blasenwerfen derselben so wie ihr Höckrigwerden offenbar befördern. Diese drohenden Nachtheile sind überwiegend. Die schnellere Beendigung der Arbeit bei der Deckung mit Email allein giebt dabei Vortheile, welche wohl in Anschlag zu bringen sind. Die Vollendung des Ueberzuges der Waare oder deren Emaillirung ohne Deckgrund oder Emailgründung hat wenigstens bei den hier bezeichneten Versuchen stets die besseren Resultate gegeben.

Wie oft die Deckung der Waare mit Email verrichtet werden muss, richtet sich nach der Dünnflüssigkeit und Durchscheinenheit des Emails; das lehrt die Erfahrung am sichersten.

Will man einen Deckgrund haben, dann wird es am besten sein, dazu die Grundmasse des Emails, also ohne dazu Zinnoxyd zu fügen, zu verwenden. Die Gleichartigkeit der so zusammentreffenden Stoffe wird deren Zusammengehen fördern. Die ungleiche Zusammenziehung des Metalles und Emails kann die Gründung nicht behindern; hierzu ist sehr sorgsame Abkühlung stets das beste Mittel.

Färbung der Emaillen.

Hier und da pflegt das emaillirte Küchengeschirr gefärbt zu sein; öfters findet man gusseiserne Verzierungen, Stubenöfentheile u. s. w. mit gefärbtem Email überzogen.

Email lieblich und gleichförmig zu färben, hat Schwierigkeiten.

Vor allen Dingen muss jede Emailfärbung, soll sie lieblich hervortreten, im hohen Tone, d. h. nicht zu dunkel gehalten werden.

Ferner muss man nur solche färbende Oxyde der schweren Metalle wählen, welche bei der Arbeit des Aufbrennens des Emails nicht zersetzt werden. Hiernach wird es erforderlich, die Grundlage des Emails zuvor in ein durchsichtiges Glas zu verwandeln, dieses nach Belieben zu färben und sodann den Emailbilder dazu zu fügen, um das Deckglas herzustellen.

Von den Farben der Emailmalerei wird hier nicht geredet; sie hat zum Theil Normen anderer Art.

Ein merklicher Theil Eisen- und Antimonoxyd kann den rein weissen Emaillen immer nur nachtheilig sein, ihnen einen mehr oder weniger gelblichen oder röthlichen Strich geben; weniger nachtheilig ist eine Kupferoxydspur, die oft ähnlich wie die Bläue bei der Wäsche wirkt.

In wie weit die alkalischen Stoffe der Emaillen auf deren Färbung einwirken, muss die Erfahrung ergeben.

Saphirartiges Blau erhält man durch reines Kobaltoxyd. Soll das Blau amethystartig werden, dann kann man dem Kobaltoxyde Manganoxyd zusetzen. Gerötheter wird die Farbe, wenn man Manganoxyd für sich anwendet. Mit kohlensaurem Manganoxydul kann man eine besonders liebliche ins Bläuliche spielende Röthung erzeugen.

Das opalartige Gelb wird durch Uranxoyd, auch durch chromsaures Blei und Antimonoxyde hervorgebracht. Soll das Gelb topasartig ausfallen, dann ist Spiessglanzglas mit wenig Eisenoxyd anzuwenden. Will man durch Eisenoxyd das besondere Eisengelb erzeugen, dann muss der Färbestoff aufs höchste oxydirt in der Mischung gehalten werden. Salpeter oder Umschmelzungen der Grundlage des Emails befördern diese Farbe. Gehen die Email-Grundlagen mit dem Eisenoxyde keine Mischung ein, dann werden sie von diesem Stoffe getrübt und geröthet, indem sie sich damit grösstentheils nur mengen.

Smaragdartig grün färbt man durch Kupfer- und Chromoxyd. Durch Kobalt- oder Eisenoxyd kann diese Farbe mannigfaltig abgeändert werden.

Das beryllartige Grün wird durch Spiessglanzglas mit wenig Kobaltoxyd am leichtesten gefärbt.

Mit Gold wird Email nur selten gefärbt; die Färbung, welche dieses Metall erzeugt, ist ohnedem bekannt genug.

Auch die braune Farbe, welche das Platinoxyd erzeugt, wird, so lieblich sie auch ist, bei der Emailfärbung wohl nur selten in Anwendung kommen.

Die dunkel färbenden Stoffe übergehe ich hier ganz; sie sind dann nur ins Auge zu fassen, im Falle man Geschirre nur mit Glas statt mit Email zu überdecken beabsichtigt.

Wodurch Email bei dem Gebrauche angegriffen oder ganz zersetzt wird.

Die am Lichte schmelzenden und in der Roth- und schwachen Weissglühwärme erzeugten auf das Eisen gebrannten Emaillen werden von den sogenannten Mineralsäuren, auch wenn sie schwach sind, schon in der Kälte angegriffen und zerlegt. Auch wirken die starken vegetabilischen Säuren darauf ein. Sind die zuletzt genannten Säuren sehr verdünnt, schwach, dann werden davon die Emaillen nur durch die Länge der Zeit oder im Kochen angegriffen. Das Wasser wirkt wenig, kaum merklich darauf ein. Alkalische Speisen oder solche, worunter sich neutrale, alkalische Salze befinden, greifen die Emaillen schon etwas an. Kochsalz ist nicht gleichgültig dagegen, insbesondere wenn das Email Bleioxyd in Menge enthält. Stellt man stark gesalzene Speisen oder gar Kochsalz in solchen Gefässen hin, dann beschlagen sie bald mit Chlorblei, welches sich leicht löst und auch wegwischen lässt.

Jede aufmerksame Hausfrau weiss längst, dass man kein leicht feucht werdendes Kochsalz in irdenen glasirten Geschirren aufbewahren darf; denn solche Geschirre werden bald mit einem weissen Chlorbleiüberzuge belegt, und endlich wird das ganze Geschirr nach und nach in dünne abfallende Schiefer verwandelt.

Hässlich werden die Blei-Zinnoxyd-Deckgläser auch sehr bald, wenn darin Speisen oder sonstige Stoffe behandelt werden, welche Schwefelwasserstoff entwickeln. Sie werden dabei widerlich bräunlich gefärbt.

Emaillirte Geschirre zum Küchengebrauche sind für die Gesundheit nicht nur eben so nachtheilig als Bleiglasur, sondern noch schädlicher, indem sich das Metall nicht so wie das Töpfergut mit der Unterlage chemisch zu einen im Stande ist.

Dass die Emaillen durch die Reinigung, durch das Scheuern, abgenutzt und dünner werden, ist von selbst einleuchtend.

Anhang.

Von der Befreiung der Glätte vom Kupferoxyde.

Der Kupferoxydgehalt der Glätte, auch der besten, färbt die Grundlage des Emails beständig, und zwar um so intensi-

ver, je genauer für den chemischen Verein der Grundlage gesorgt ist. Bei dem Gebrauche des reinen kohlensauren Bleies, des Bleiweisses, würde eine Färbung nicht leicht zu fürchten sein, aber es ist theuer und gemeiniglich nur verfälscht zu erhalten.

Den Kupfergehalt der Glätte durch kohlensaures Ammoniak zu entfernen, ist gleichfalls nicht wohlfeil, obgleich es ein bequemer Weg ist. Das kohlensaure Ammoniak kann auch vom gelösten Kupfer durch Destillation wieder geschieden und abermals verwendet werden.

Es bleibt demnach kein billigerer Weg übrig, als die Glätte in Chlorblei oder schwefelsaures Bleioxyd umzuändern. Man lasse die Masse lange genug an der offenen Luft stehen, damit auch alles Kupfer in Chlorid verwandelt wird. Das wenige Chlorblei, welches das Aussüsswasser mit dem Kupferchloride wegnimmt, kann durch etwas Schwefelsäure, welche man in die Flüssigkeit trägt, wieder gewonnen werden. Das so erzeugte schwefelsaure Blei sammelt man durch Absetzen.

Man kann die Glätte auch mittelst Schwefelsäure, welche mit etwas Salpetersäure versetzt worden ist, reinigen. Man überschüttet feine Glätte mit dieser mässig verdünnten sauren Flüssigkeit, so dass ein nicht zu dicker Brei gebildet wird, und rührt die Masse fleissig um. Hierbei bildet sich ein weisser Brei von schwefelsaurem Blei, das schwefelsaure Kupferoxyd aber bleibt in Lösung, welches sodann mittelst Auslaugen durch Wasser vom schwefelsauren Bleie geschieden werden muss. Man setzt deshalb etwas Salpetersäure zur Schwefelsäure, im Falle auch etwas Kupferoxydul unter der Glätte vorhanden sein sollte, damit dieses nicht in schwefelsaures Kupfer und in metallisches Kupfer zerlegt werde und als solches bei dem Bleipräparate bleibt.

Darstellungswege des Zinnoxydes.

1) Das Zinn unter Zutritt der Luft zu oxydiren, ist möglich, allein langweilig; dazu wird es dennoch kaum durch und durch in Oxyd verwandelt, so dass es als guter Emailbilder zu gebrauchen wäre; es wird zum grossen Theile nur in den Körper, welcher unter dem Namen Zinnasche bekannt und aus Zinn und Oxyd gemengt ist, umgeändert; hierzu wird das

Gemenge noch durch den Calcinirheerd und die Wendwerkzeuge verunreinigt.

2) Man soll Zinn schwefeln, sodann die Schwefelung durch Röstung zersetzen. Man schwefelt in dieser Absicht das Zinn im ersten Verhältnisse. Die Erzeugung des Zinnoxydes, nach vorstehender Andeutung, ist möglich, aber viel zu kostspielig; dazu erhält man dennoch kein schönes reines Präparat.

3) Zinn mit Salpeter zu verpuffen. Man erhält auf diesem Wege ein Gemenge von Zinnoxyd und metallischem Zinn, oder man muss das Gemenge mehrere Male verpuffen. Hierzu verbindet sich ein Theil Zinnoxyd mit dem freigewordenen Kali. Will man auch diesen Oxydtheil gewinnen, dann wird dadurch der ohnehin schon zu kostspielige Erzeugungsweg noch theurer gemacht.

4) Zinn durch Salpetersäure zu oxydiren. Dieser Weg stellt auf die bequemste, kürzeste und wohlfeilste Weise das schönste Zinnoxyd dar. Man wendet zur Arbeit gemeine Salpetersäure an.

In eine tubulirte Retorte trägt man gekörntes Zinn und legt an dieselbe eine Vorlage. Nun überschüttet man das Zinn in der Retorte mit einem Gemisch aus $\frac{2}{3}$ gemeiner Salpetersäure und $\frac{1}{3}$ Wasser. Bald steigen geröthete Dämpfe auf, die Masse erhitzt sich und wirft Blasen. Hierbei wird das Zinn in weisses Pulver verwandelt. Erscheinen keine gerötheten Dämpfe (salpetrige Säure) mehr, dann trägt man noch etwas verdünnte Säure nach und erwärmt den Boden der Retorte durch ein gelindes Kohlenfeuer. Treten auch jetzt, nach neu zugetragener Säure, bei Erwärmung keine rothen Dämpfe mehr in die Höhe, dann ist das Oxyd vollkommen dargestellt. So lange aber muss mit Säure digerirt werden, bis diese Dämpfe nicht mehr erscheinen.

Die aufsteigende Salpetersäure legt sich bei dieser Arbeit in der angelegten Vorlage nieder, und ist das Oxyd vollkommen dargestellt, dann wird auch der dabei noch vorhandene Säureantheil davon bis zur Trockne abdestillirt und in der Vorlage gesammelt, um sie in der Folge wieder zu benutzen. Das Oxyd schlämmt man mit Wasser aus der Retorte, lässt es absetzen, sammelt und glüht es in einem Tiegel durch und reibt es zum Gebrauche fein. Nimmt man die Säure von der Dich-

tigkeit = 1,270, dann pflegt 1 Pfund Zinn 1½ bis 1¾ Säure bei der bemerkten Behandlung zu verlangen.

5) Für das gemeine unreinere Email pflegt man 100 Blei mit 15 bis 50 Theilen Zinn, oder auch, zu dem bessern Email, 50 Theile Zinn zu 100 Blei zu tragen und zusammenzuschmelzen und hierauf das Metallgemisch in einem eisernen Becken unter dem Gewölbe eines Flammofens im Luftzuge nach und nach zu verbrennen. Man sieht hier das Metallgemisch etwas aufblumen und sich zum Theil in Zinnoxydul verwandeln, welches mit dem Blei in Oxyd verglimmt. Bei diesem Oxydationsprocesse wird die Masse in der Pfanne so lange gewendet, bis alles so vollkommen als möglich oxydirt ist.

IV.

Ueber arsenikhaltige phosphorige Säure und über Antimonwasserstoffgas.

Von

A. Vogel in München.

Dass der Phosphor sehr oft Arsenik enthält und dass die durch schnelles Verbrennen oder durch die Einwirkung der Salpetersäure aus einem solchen Phosphor gebildete Phosphorsäure stets mit Arseniksäure verunreinigt erscheint, ist eine Thatsache, welche in den neueren Zeiten von Wittstock, Wackenroder so wie von verschiedenen andern Chemikern auf eine unzweifelhafte Weise dargethan wurde.

Dass aber auch die durch Leuchten oder langsames Verbrennen des Phosphors an der Luft erzeugte phosphorige Säure arsenikhaltig sein könne, hatte ich nicht vermuthet und auch bis jetzt nicht wahrgenommen. Allein als ich diese flüssige durch Leuchten des Phosphors entstandene phosphorige Säure in einem Kolben mit langem Halse bis zum Kochpuncte erhitzte, um in meiner Vorlesung die daraus erfolgende Zersezzung des Wassers zu zeigen, bemerkte ich, dass sie nach einiger Zeit, als sich Phosphorwasserstoffgas zu entwickeln anfing, ganz schwarz wurde, und nachdem ich sie wieder mit Wasser verdünnte, konnte ich aus derselben kleine metallische Blättchen

abscheiden, welche sich bei einer damit vorgenommenen Prüfung ganz wie Arsenik verhielten.

Es ist einleuchtend, dass die in der phosphorigen Säure sich befindende oxydirte Arsenikverbindung hier zum Theil bei der Bildung des Wasserstoffgases zu Metall reducirt wird, woraus die schwarzen Blättchen entstanden waren. Ein fernerer Umstand, wodurch ebenfalls die Gegenwart des Arseniks bestätigt wird, ist, dass in der flüssigen nicht aufgekochten phosphorigen Säure, nachdem ich sie in eine Flasche, welche Schwefelwasserstoffgas enthielt, brachte, sogleich ein gelber Niederschlag von Operment erzeugt wurde, woraus sich ergiebt, dass hier arsenige Säure, aber keine Arseniksäure vorhanden, indem letztere erst nach längerer Zeit die Bildung des Operments hervorruft; ausserdem ist es gar nicht wahrscheinlich, dass sich Arseniksäure durch blosse Berührung mit der Luft bilden könne.

Es liess sich endlich die Gegenwart des Arseniks in der phosphorigen Säure auch noch dadurch nachweisen, dass einige Tropfen von dieser Säure in eine Entbindungsflasche, welche metallisches Zink nebst verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure enthielt, gebracht wurden und sich aus dieser Flasche Wasserstoffgas entwickelte, welches, durch ein fein gezogenes Glasrohr ausstreichend, angezündet und die Flamme auf eine Porcellanscheibe geleitet wurde. So lange nur das Zink und die verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure sich in der Flasche befanden, wurde die Porcellanscheibe von dem sich daraus entwickelnden brennenden Wasserstoffgas nicht verändert; ein Beweis, dass sowohl die angewendeten Säuren als das Zink von Arsenik vollkommen frei waren; sobald aber einige Tropfen phosphorige Säure hinzugesetzt wurden, zeigte das sich entwickelnde brennende Gas an der Basis einen grünen Streifen, und ein in die Flamme gehaltenes Stück Porcellan bedeckte sich mit einem metallischen Anflug von Arsenik.

Wenn in das Gemenge von Zink und verdünnter Chlorwasserstoffsäure ein Stück von dem arsenikhaltigen Phosphor, aus welchem die oben angewendete phosphorige Säure entstanden war, geworfen wurde, so war das daraus sich ent-

wickelnde Gas nicht arsenikhaltig, denn das Porcellan bedeckte sich davon nicht mit einem metallischen Ueberzuge.

Die Ursache, dass hierbei kein Arsenik abgeschieden wird, kann sein, dass die geringe im Phosphor enthaltene Menge von metallischem Arsenik mit dem sich bildenden Wasserstoffgas nicht hinreichend in Berührung kommt, indem der Phosphor dabei nicht schmilzt, sondern in ganzen Stücken bleibt; es könnte auch möglich sein, dass Arsenik, wenn er aus einer oxydirten Verbindung durch Wasserstoff reducirt wird, sich leichter mit dem Wasserstoff vereinigt, als wenn es ihm im metallischen Zustande dargeboten wird.

So erwünscht und dankenswerth auch die von **Marsh** bekannt gemachte neue Methode ist, ganz geringe Spuren von Arsenik in der Flamme des brennenden Wasserstoffgases wahrzunehmen, ein Verfahren, welches von **Liebig** und **Mohr** nicht nur bestätigt, sondern auch mit Erläuterungen begleitet wurde, so hat man doch bei Anwendung desselben, wenn man nämlich aus dem Verhalten der Flamme ein Urtheil über die Gegenwart des Arseniks fällen will, grosse Behutsamkeit zu beobachten; diess ist vorzüglich aus dem Grunde unumgänglich nothwendig, weil das von **L. Thomson** entdeckte Antimonwasserstoffgas beim Verbrennen das Porcellan ebenfalls mit einem metallischen Häutchen bedeckt, welches sich vom Arsenik auf den ersten Blick nicht leicht unterscheiden lässt, und zwar vorzüglich dann, wenn nur geringe Mengen der eben genannten Metalle vorhanden sind.

Ich habe dieses von **Thomson** beschriebene Antimonwasserstoffgas aus einer Legirung von 2 Theilen Zink und 1 Theile Antimon vermittelst Chlorwasserstoffsäure dargestellt. Wird die Flamme des Gases auf eine Porcellanscheibe geleitet, so bedeckt sich das Porcellan mit einer metallischen Kruste, ganz so wie diess beim Arsenikwasserstoffgas der Fall ist. Wenn man aber das Antimonwasserstoffgas in einer Glocke verbrennt, so setzt sich keine Spur von metallischem Antimon an den Wänden des Gefässes ab, welches Absetzen von Metall doch aber beim Arsenikwasserstoffgas auf eine ganz entschiedene Weise stattfindet und selbst dann noch sehr bemerkbar ist, wenn dieses Gas sich mit einer sehr grossen Menge von reinem Wasserstoffgas vermengt befindet.

Auch durch das Chlorgas wird aus dem Antimonwasserstoffgas keine Spur von metallischem Antimon abgeschieden; es bildet sich zwar dadurch eine geringe Menge von Antimon-Chlorür, welches nun durch Hydrothionsäure erkannt werden kann, aber eine Abscheidung von Metall konnte ich selbst mit der geringsten Menge von Chlorgas, in eine grosse Menge von Antimonwasserstoffgas gebracht, nicht wahrnehmen. Hingegen lässt sich das Arsenikwasserstoffgas, wenn es auch mit 50 Raumtheilen reinem Wasserstoffgas vermengt ist, durch ein Bläschen Chlorgas noch nachweisen, wobei sich metallisches Arsenik an den Wänden der Glocke absondert. Das Chlorgas gewährt hier noch viel mehr Sicherheit als das Verbrennen des angegebenen Gemenges, indem sich hierbei auch eine geringe Menge von metallischem Arsenik anlegt.

Wenn das Arsenikwasserstoffgas in so kleinen Quantitäten der Luft zugesetzt wird, dass das Gemenge nun nicht mehr entzündbar ist, so lässt sich doch durch ein Bläschen Chlorgas noch metallisches Arsenik daraus abscheiden. Es versteht sich von selbst, dass in allen diesen Fällen das Chlorgas nur in sehr geringer Menge hinzugesetzt werden darf, denn sonst würden die metallischen Blättchen entweder gar nicht erscheinen oder wenigstens gleich wieder verschwinden. Ist das Arsenikwasserstoffgas mit 4 bis 5 Theilen Luft vermengt, in welchem Falle es noch entzündlich ist, so wird beim Verbrennen des Gemenges metallisches Arsenik abgesetzt.

Es scheint im Allgemeinen, dass das Antimonwasserstoffgas, wenn es vermittelst einer Legirung von Zink und Antimon durch Säure bereitet worden ist, nur eine geringe Menge von Antimon enthält. Thomson hat angegeben, dass sich das Gas auch darstellen lasse, wenn man dem Gemenge aus Zink und verdünnter Schwefelsäure etwas Brechweinstein oder trocknes Antimonoxyd hinzusetzt, und in diesem Falle scheint mir das Gas mehr Antimon zu enthalten als wenn es aus der genannten Legirung bereitet ist. Ich hatte nämlich zwei mit dem Gase angefüllte gut verschlossene Flaschen, wovon das eine Gas aus der metallischen Legirung und das andere aus Zink und Antimonoxyd bereitet war, einige Tage stehen lassen, worauf das mit Oxyd dargestellte Gas an den Wänden der Flasche einen metallischen Anflug abgesetzt hatte, was aber bei dem Gase aus der Legirung nicht erfolgte.

Bei einer raschen Entwicklung von Gas, wenn dieses aus Zink, Brechweinstein und Chlorwasserstoffsäure erzeugt wird, setzt sich auch eine nicht geringe Menge von dünnen metallischen Antimon-Blättchen in dem obern Theile der Entbindungsflasche ab. Das von selbst allmählig erfolgende Absetzen von Antimon-Metall in den mit Gas gefüllten Flaschen zeigte sich vorzüglich dann, wenn das Gas sehr langsam entwickelt wurde. Ich hatte nämlich aus Zink, Brechweinstein und Chlorwasserstoffsäure 3 Flaschen voll Gas entwickelt; nur bei der letzten Flasche, wo die Gasentwicklung sehr langsam wurde, hatten sich in der ersten Nacht metallische Blättchen abgelagert, was bei den beiden ersten Flaschen in den ersten 8 Tagen noch nicht geschehen war.

Wenn man dem Gemenge aus Zink und Chlorwasserstoffsäure etwas Antimonsäure oder auch antimonsaures Kali (Antimonium diaphoreticum ablutum) hinzusetzt, so werden auch diese höchst oxydirten Antimonial-Verbindungen schnell reducirt und sogleich in ein schwarzes Pulver verwandelt; das aus der Antimonsäure dargestellte Antimonwasserstoffgas enthält ebenfalls mehr Antimon als das vermittelst der Legirung entwickelte Gas.

Thomson hält es für sehr bedenklich, den metallischen Anflug von Arsenik und Antimon durch Schwefelwasserstoff erkennen und unterscheiden zu wollen, indem nach seiner Beobachtung der Unterschied der Farben zwischen den beiden entstandenen Schwefelverbindungen nicht auffallend genug sei, weil sich, wie er angiebt, beim Arsenik durch Schwefelwasserstoff auch etwas Realgar bilde, wodurch die Farbe des Operments ins Röthliche fallen soll. Er schlägt deshalb vor, auf die beiden Anflüge einen Tropfen Salpetersäure zu bringen, sie damit abzurauchen, den weissen pulverigen Rückstand mit salpetersaurem Silberoxyd zu benetzen und dann Ammoniak in geringer Menge hinzuzusetzen, wodurch die Arsenik-Auflösung gelb und die Antimon-Auflösung weiss wird.

Ich habe nicht nothwendig gefunden, diesen Umweg einzuschlagen, und kann der Besorgniss nicht beistimmen, dass der Schwefelwasserstoff hier zu einer Täuschung oder zu einer Verwechselung der beiden Metalle Veranlassung geben könne.

Auch durch das Chlorgas wird aus dem Antimonwasserstoffgas keine Spur von metallischem Antimon abgeschieden; es bildet sich zwar dadurch eine geringe Menge von Antimon-Chlorür, welches nun durch Hydrothionsäure erkannt werden kann, aber eine Abscheidung von Metall konnte ich selbst mit der geringsten Menge von Chlorgas, in eine grosse Menge von Antimonwasserstoffgas gebracht, nicht wahrnehmen. Hingegen lässt sich das Arsenikwasserstoffgas, wenn es auch mit 50 Raumtheilen reinem Wasserstoffgas vermengt ist, durch ein Bläschen Chlorgas noch nachweisen, wobei sich metallisches Arsenik an den Wänden der Glocke absondert. Das Chlorgas gewährt hier noch viel mehr Sicherheit als das Verbrennen des angegebenen Gemenges, indem sich hierbei auch eine geringe Menge von metallischem Arsenik anlegt.

Wenn das Arsenikwasserstoffgas in so kleinen Quantitäten der Luft zugesetzt wird, dass das Gemenge nun nicht mehr entzündbar ist, so lässt sich doch durch ein Bläschen Chlorgas noch metallisches Arsenik daraus abscheiden. Es versteht sich von selbst, dass in allen diesen Fällen das Chlorgas nur in sehr geringer Menge hinzugesetzt werden darf, denn sonst würden die metallischen Blättchen entweder gar nicht erscheinen oder wenigstens gleich wieder verschwinden. Ist das Arsenikwasserstoffgas mit 4 bis 5 Theilen Luft vermengt, in welchem Falle es noch entzündlich ist, so wird beim Verbrennen des Gemenges metallisches Arsenik abgesetzt.

Es scheint im Allgemeinen, dass das Antimonwasserstoffgas, wenn es vermittelst einer Legirung von Zink und Antimon durch Säure bereitet worden ist, nur eine geringe Menge von Antimon enthält. Thomson hat angegeben, dass sich das Gas auch darstellen lasse, wenn man dem Gemenge aus Zink und verdünnter Schwefelsäure etwas Brechweinstein oder trocknes Antimonoxyd hinzusetzt, und in diesem Falle scheint mir das Gas mehr Antimon zu enthalten als wenn es aus der genannten Legirung bereitet ist. Ich hatte nämlich zwei mit dem Gase angefüllte gut verschlossene Flaschen, wovon das eine Gas aus der metallischen Legirung und das andere aus Zink und Antimonoxyd bereitet war, einige Tage stehen lassen, worauf das mit Oxyd dargestellte Gas an den Wänden der Flasche einen metallischen Anflug abgesetzt hatte, was aber bei dem Gase aus der Legirung nicht erfolgte.

Bei einer raschen Entwicklung von Gas, wenn dieses aus Zink, Brechweinstein und Chlorwasserstoffsäure erzeugt wird, setzt sich auch eine nicht geringe Menge von dünnen metallischen Antimon-Blättchen in dem obern Theile der Entbindungsflasche ab. Das von selbst allmählig erfolgende Absetzen von Antimon-Metall in den mit Gas gefüllten Flaschen zeigte sich vorzüglich dann, wenn das Gas sehr langsam entwickelt wurde. Ich hatte nämlich aus Zink, Brechweinstein und Chlorwasserstoffsäure 3 Flaschen voll Gas entwickelt; nur bei der letzten Flasche, wo die Gasentwicklung sehr langsam wurde, hatten sich in der ersten Nacht metallische Blättchen abgelagert, was bei den beiden ersten Flaschen in den ersten 8 Tagen noch nicht geschehen war.

Wenn man dem Gemenge aus Zink und Chlorwasserstoffsäure etwas Antimonsäure oder auch antimonsaures Kali (Antimonium diaphoreticum ablutum) hinzusetzt, so werden auch diese höchst oxydirten Antimonial-Verbindungen schnell reducirt und sogleich in ein schwarzes Pulver verwandelt; das aus der Antimonsäure dargestellte Antimonwasserstoffgas enthält ebenfalls mehr Antimon als das vermittelst der Legirung entwickelte Gas.

Thomson hält es für sehr bedenklich, den metallischen Anflug von Arsenik und Antimon durch Schwefelwasserstoff erkennen und unterscheiden zu wollen, indem nach seiner Beobachtung der Unterschied der Farben zwischen den beiden entstandenen Schwefelverbindungen nicht auffallend genug sei, weil sich, wie er angiebt, beim Arsenik durch Schwefelwasserstoff auch etwas Realgar bilde, wodurch die Farbe des Operments ins Röthliche fallen soll. Er schlägt deshalb vor, auf die beiden Anflüge einen Tropfen Salpetersäure zu bringen, sie damit abzurauchen, den weissen pulverigen Rückstand mit salpetersaurem Silberoxyd zu benetzen und dann Ammoniak in geringer Menge hinzuzusetzen, wodurch die Arsenik-Auflösung gelb und die Antimon-Auflösung weiss wird.

Ich habe nicht nothwendig gefunden, diesen Umweg einzuschlagen, und kann der Besorgniss nicht beistimmen, dass der Schwefelwasserstoff hier zu einer Täuschung oder zu einer Verwechselung der beiden Metalle Veranlassung geben könne.

Auf eine sehr einfache Weise lässt sich entscheiden, ob der metallische Anflug auf der Porcellanplatte von Arsenik oder von Antimon herrührt; um diess nämlich auszumitteln, bringt man mit Hülfe eines Glasstabes einen Tropfen Königswasser, welches aus 2 Theilen concentrirter Chlorwasserstoffsäure und 1 Theil Salpetersäure zusammengesetzt ist, auf den Anflug, wodurch er sogleich, ohne Anwendung äusserer Wärme, verschwindet und entfärbt wird; diese durch das Königswasser entblösste Stelle benetzt man nun mit einigen Tropfen starkem hydrothionsaurem Wasser, wodurch sich beim Arsenik-Anflug ein goldgelbes und beim Antimon ein orangerothes Pulver bildet; ersteres verschwindet durch einen Tropfen Ammoniak, letzteres aber nicht. Diese erwähnten Erscheinungen gewähren bei der Untersuchung von Arsenikvergiftungen eine hinreichende Sicherheit, und man ist dabei nicht der Gefahr ausgesetzt, das Arsenik mit dem Antimon zu verwechseln.

Schluss.

Aus den angeführten Versuchen ergiebt sich:

1) dass die aus arsenikhaltigem Phosphor durch Leuchten desselben entstandene phosphorige Säure mit arseniger Säure verunreinigt ist;
2) dass die Gegenwart des Arseniks durch Aufkochen der phosphorigen Säure so wie durch Schwefelwasserstoff und durch Reduction vermittelst Wasserstoffgas nachgewiesen werden kann;
3) dass das Arsenikwasserstoffgas dadurch auf eine leichte und sichere Weise vom Antimonwasserstoffgas zu unterscheiden ist, dass ersteres, mag es nun mit einer grossen Menge von reinem Wasserstoffgas oder mit Luft vermengt sein, durch Chlorgas in der Art zersetzt wird, dass sich Arsenik in metallischen Blättchen anlegt;
4) endlich, dass die metallischen Anflüge, welche sich beim Verbrennen von Arsenikwasserstoffgas und Antimonwasserstoffgas auf Porcellan ansetzen, aus ihrer Auflösung in Königswasser durch Hydrothionsäure leicht und bestimmt zu unterscheiden sind.

V.

Ueber die Naphthalinschwefelsäure.

Von

Berzelius.

(Ann. d. Chim. et d. Phys. LXV. S. 290.)

Die Säuren, welche aus Schwefelsäure und einer organischen Substanz gebildet sind, scheinen in zwei Classen zu zerfallen. In der einen dieser Classen spielt die organische Substanz die Rolle der Basis und kann durch eine stärkere Basis aus ihrer Verbindung ausgetrieben werden; dahin gehören die Weinschwefelsäure (Aetherschwefelsäure) und Methylenschwefelsäure. Ihre Sättigungscapacität ist um die Hälfte verringert, da die andere Hälfte durch die organische Base gesättigt ist. Sie geben weder saure noch basische Salze; es sind alles Doppelsalze, organische Basis mit anorganischen.

In der zweiten Classe nimmt die organische Substanz die Stelle der Basis nicht ein, kann daher auch nicht durch eine stärkere Basis ausgetrieben werden und ändert auch nicht die Sättigungscapacität der Schwefelsäure; diese Säuren können auch saure und basische Salze bilden. Ihr Prototyp ist die Benzoëschwefelsäure. Von diesem Gesichtspuncte aus habe ich einige Untersuchungen angestellt, um zu bestimmen, zu welcher Classe die eine oder die andere von diesen Säuren gehört. Ich habe mit der Isäthionsäure begonnen, deren Verschiedenheit von ihrer isomerischen Verbindung, der Weinschwefelsäure, zuerst durch Liebig nachgewiesen ist. Ich bin zu denselben Resultaten gelangt, doch erkläre ich die Art der Zusammensetzung ein wenig anders. Liebig hat gefunden, dass das isäthionsaure Kali, mit Kalihydrat bei einer hinreichend hohen Temperatur geschmolzen, um die darin enthaltenen organischen Substanzen zu zerstören, schwefligsaures und schwefelsaures Kali liefert. Er schliesst daraus, dass die Säure Unterschwefelsäure enthalte, da das weinschwefelsaure Kali, auf dieselbe Art behandelt, nicht dasselbe Resultat liefert. Dieser Schluss kann wahr sein, indessen haben wir keinen Beweis dafür; denn das Kali treibt das Aethyloxyd (Aether) aus und es wird ein Sulphat gebildet. Ich habe einen Versuch

mit dem schwefelsauren Kali, gemischt mit verbrennlichen Kalisalzen, z. B. margarinsaurem Kali, mit Kalihydrat angestellt; die vegetabilische Säure wird zerstört, aber in keinem meiner Versuche habe ich im Rückstand schweflichte Säure erhalten können, wie auch die Temperatur immer geleitet werden mochte. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass Liebig's Schluss richtig ist. Er betrachtet das isäthionsaure Kali als bestehend aus $\dot{K}\,\ddot{\dot{S}} + C^4\,H^8\,O + \dot{H}$; das Wasseratom haftet mit einer Kraft, welche einer Temperatur von 350° widersteht; ein Umstand, welcher mir nicht wohl mit der gewöhnlichen Eigenschaft des Wassers übereinzustimmen scheint; es ist rationeller, wenn man den Wasserstoff und Sauerstoff als einen Theil der organischen Substanz betrachtet, welche dann $C^4\,H^{10} + 2O$ sein würde, ein Aethylsuperoxyd, verbunden mit unterschwefelsaurem Wasser, Kali, Baryt u. s. w. Diese Hypothese gestattet keine entscheidenden Beweise.

Ich habe darauf die Naphthalinschwefelsäure zum Gegenstande der Prüfung gewählt. Was man Naphthalinschwefelsäure nennt, ist ein Gemenge zweier Säuren von verschiedener Zusammensetzung, von denen die eine im Ueberschuss vorhanden ist. Die gewöhnlichen naphthalinschwefelsauren Salze sind Gemenge von zwei Salzen, welche nur schwierig von einander getrennt werden können. Ich muss bemerken, dass die Säure des Salzes, welches Faraday glowing sulfonaphthalate of baryte genannt hat, nicht darin enthalten ist und sich nur höchst selten bildet.

Um die beiden gemengten (Baryt-) Salze zu trennen, dampft man die Lösung derselben bis zum Krystallhäutchen ein und mischt sie mit ihrem doppelten Volumen Alkohol von 0,833. Nach wenigen Minuten beginnt das eine Salz sich als weisses Pulver niederzuschlagen. Nach 12 bis 16 Stunden setzt die Lösung nichts mehr ab. Die Salze sind indessen noch nicht vollkommen getrennt oder rein; es würde jedoch zu weit führen, hier die Details der vollkommenen Reinigung anzuführen.

Das aufgelöste Salz ist das wahre naphthalinschwefelsaure; es krystallisirt in glänzenden Schuppen, welche nach dem Trocknen ein silberähnliches Ansehen erhalten, namentlich wenn sie durch Erkalten aus einer Barytlösung anschiessen.

Es scheint, dass Faraday dieses Salz rein gehabt habe, da er 41,70 Proc. schwefelsauren Baryt darin gefunden hat. Es leuchtet ein, dass es nicht aus Naphthalin und Schwefelsäure bestehen kann, da es sonst nur 40 Proc. schwefelsauren Baryt geben dürfte; es besteht aus zwei Atomen Naphthalin, einem Atom Unterschwefelsäure mit einem Atom Baryt = $\dot{Ba}\,\ddot{\ddot{S}} + 2C^{10}H^{8}$; sein Name muss daher in naphthalinunterschwefelsauren Baryt umgeändert werden. Das andere Salz kann nicht krystallisirt erhalten werden, es löst sich sehr langsam in Wasser und in viel geringerem Verhältniss als das erste Salz. In Alkohol, selbst in verdünntem, ist es sehr wenig löslich; es giebt 50,9 Proc. schwefelsauren Baryt. In einer Glasröhre für sich erhitzt, giebt es im Moment der Zersezzung ein wenig sublimirtes Naphthalin, ein Gas, welches nicht den Geruch der schwefligten Säure besitzt, aber im Gaumen die eigenthümliche Empfindung verursacht, welche diese Säure charakterisirt.

Dieses Salz ist zusammengesetzt aus 1 Atom schwefelsaurer Barytérde, 1 Atom Schwefelsäure, 11 Atomen Kohlenstoff und 9 Atomen Wasserstoff.

	Versuch.	Atom.	Theorie.
Schwefelsaurer Baryt	50,930	1	50,906
Schwefelsäure	17,507	1	17,507
Kohle	29,523	11	29,526
Wasserstoff	1,925	9	1,961.

Beide Säuren geben keine Spur von Schwefelsäure, wenn man sie in der Hitze mit einem Ueberschuss kaustischer Kalilauge behandelt; aber beide geben schwefligtsaures Kali, wenn sie mit Kalihydrat so stark erhitzt werden, dass sich die organische Substanz zersetzt. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass beide Säuren Unterschwefelsäure enthalten. Das Barytsalz der letzten Säure würde dann zusammengesetzt sein aus: $\dot{B}\,\ddot{\ddot{S}} + C^{11}H^{9}O$. Ich habe daher diese Säure Naphthininunterschwefelsäure genannt. Diese Säure entsteht gleicherweise, wenn man Naphthalin mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure behandelt. Es bilden sich zugleich andere Körper, von interessanter Zusammensetzung. Die Säure des *glowing salt* von Faraday scheint mit der Naphthalinunterschwefelsäure isomerisch zu sein.

Ich vermuthe, dass die zwei blauen Säuren des Indigo vielleicht alle beide Unterschwefelsäure enthalten. Ich beschäftige mich in diesem Augenblicke mit ihrer Untersuchung. Ich habe Dumas's Resultate über denselben Gegenstand gesehen; es ist klar, dass die Analyse seines Sulphoindigotats des Kali's mit dieser Idee gut übereinstimmt. Ich habe vergeblich versucht, Sulphate zu erhalten, indem ich die Sulphoindigotate mit andern stärkern Basen behandelte. Die organische Substanz wird dadurch nur verändert, und ich habe wenigstens 5 neue verschieden gefärbte Verbindungen mit der Schwefelsäure erhalten, deren Zusammensetzung ich untersuchen werde.

VI.

*Ueber die Einwirkung des Cyaneisenkaliums *) auf die äther- und methylensauren Salze.*

Von

W. Gregory.

(Ann. de Chim. et de Phys. LXV. S. 49.)

Wird Cyaneisenkalium mit ätherschwefelsaurem Kalk vermischt, so entsteht ein Niederschlag, welcher in der Hitze Cyanwasserstoffäther giebt. Dieses Salz (A) enthält Eisen, Calcium, Kali, Cyan und die Basis des Aethers.

Die Mutterlauge enthält ein Salz (B), welches sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol ist und eben so wie A in der Hitze Cyanwasserstoffäther liefert. Die Bestandtheile von B sind: Schwefelsäure, Kali, Aether und Cyan.

Um den Verwirrungen zu entgehen, welche die Anwendung des Kalksalzes hierbei verursachen könnte (indem Mosander gefunden hat, dass Cyaneisenkalium in den Kalksalzen einen Niederschlag bewirkt, welcher im Allgemeinen aus Eisen, Kalk, Kali und Cyan besteht), wandte der Verfasser zunächst ätherschwefelsaures Kali an. Bei der Einwirkung des Cyaneisenkaliums auf dieses Salz entsteht ein Salz (C),

*) Im Originale steht Ferrocyanide of potassium, doch ist unzweifelhaft das Kaliumeisencyanür darunter verstanden. R. F. Md.

entsprechend dem Salze A, jedoch von ihm verschieden, und ausserdem ein Salz D, identisch mit B.

Wenn man methylenschwefelsauren Kalk anwendet, so erhält man zwei Salze, E und F, völlig A und B analog; und bei der Anwendung von methylenschwefelsaurem Kali ein Salz G, entsprechend dem E, und H, identisch mit F.

Da es schien, dass die Untersuchung einer dieser Verbindungen alle übrigen erklären würde, so begann der Verfasser mit der Analyse der Salze G und H, von denen er bedeutenden Vorrath besass.

Das Salz G ist citronengelb, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, in quadratischen Tafeln krystallisirend, ähnlich dem Cyaneisenkalium. Wird es einer Hitze von 212° F. ausgesetzt, so verliert es 13,5 Procent Krystallwasser und wird undurchsichtig. Bei gesteigerter Temperatur wird es zersetzt und giebt Cyanwasserstoffmethylen = $C^2 H^3 Cy$ oder Me Cy. Die Analyse entsprach der Formel:

$$4K\,Cy, 3Fe\,Cy, Me\,Cy + 8Aq.$$

Das Salz H ist in Wasser und Alkohol sehr löslich und krystallisirt in glänzenden quadratischen Tafeln. Es ist dem methylenschwefelsauren Kali ganz ähnlich und unterscheidet sich von demselben nur dadurch, dass es wasserfrei ist, Cyan enthält und bei der Zersetzung durch Hitze Cyanwasserstoffmethylen giebt. Die Analyse näherte sich der Formel:

$$6\ddot{S}\,3\dot{K}\,MO\,MCy.$$

Wenn drei Atome Cyaneisenkalium durch drei Atome methylenschwefelsaures Kali zersetzt werden, so hat man folgende Gleichung:

3 Cyaneisenkalium — 3 methylenschwefelsaures Kali

$$6K\,Cy, 3Fe\,Cy + 6SO^3, 3KO, 3MO =$$

Salz G — Salz H.

$$= 4KCy, 3FeCy + MCy + 6SO^3, 3KO, MO + MCy + 2KO.$$

d. s. zwei Atome Kali. In Uebereinstimmung hiermit findet man die Flüssigkeit, in welcher das Salz G krystallisirt, alkalisch.

VII.

Untersuchung über die Verbindungen des Essiggeistes.

Von

Rob. Kane.

(Ann. de Chim. et de Phys. LXV. S. 42 und 58.)

Hr. Kane setzt die Formel für den Essiggeist $C^6 H^6 O^2$ *), indem er annimmt, dass vier Dampfvolumina ein Atom austragen. Da der Essiggeist eine Reihe von Verbindungen liefert, welche denen aus dem gewöhnlichen Alkohol im Allgemeinen analog sind, so schlägt Hr. Kane den Namen Mesitalkohol dafür vor. Mittelst Schwefelsäure erhält man eine farblose Flüssigkeit daraus, welche bei 276° F. kocht und aus $C^6 H^4$ besteht. Hr. K. hat sie Mesitylene genannt. Behandelt man den Mesitalkohol mit Phosphorchlorid, so entsteht Mesitylphosphorsäure und eine Flüssigkeit, schwerer als Wasser, welche aus $C^6 H^5 Cl$ besteht, und durch Zersetzung derselben mittelst Kali's ein Körper, $C^6 H^5 O$. Denselben kann man betrachten entweder als Mesitylene oder ein hypothetisches Radical Mesityl enthaltend, nämlich:

$C^6 H^5 + O$ Mesityloxyd	$C^6 H^4 + HO$ Mesitylenhydrat
$C^6 H^5 + Cl$ Mesitylchlorid	$C^6 H^4 + HCl$ chlorwasserstoffsaures Mesitylen.

Bei der Einwirkung des Phosphors und Jods auf den Mesitalkohol entsteht ein Mesityljodid, $C^6 H^5 J$.

Das Mesityloxyd ($C^6 H^5 O$) vereinigt sich mit der Schwefelsäure in zwei Proportionen, indem es mit derselben ein Sulphat und ein Bisulphat bildet; beide sind Säuren und vereinigen sich mit Basen zu charakteristischen Salzen. Die Salze der ersten Säure werden Sulphomesitylate und die der zweiten Persulphomesitylate genannt. Ein besonders anomaler Charakter dieser Salze ist es, dass die anorganische Basis die ganze Menge der darin enthaltenen Schwefelsäure sättigen kann. Das Sulphomesitylat des Kalkes besteht nämlich aus:

$$SO^3 + C^6 H^5 O + CaO + HO;$$

und das Persulphomesitylat des Kalkes aus:

$$2SO^3 + C^6 H^5 O + 2CaO + HO.$$

*) Es sind durchweg die englischen Atomgewichte beibehalten, wo $H = 1$; $O = 8$; $C = 6{,}13$ ist.

Wenn man bei der Bereitung des Mesityljodids einen Ueberschuss an Phosphor angewendet hat, so erhält man in der Retorte einen weissen Körper in glänzenden Krystallen, welcher sich in Wasser löst, sehr sauer ist und wohl charakterisirte Salze giebt, die beim Erhitzen sich entzünden und mit deutlicher Phosphorflamme verbrennen. Diese Säure ist Hypophosphormesitylsäure genannt worden; ihr Barytsalz ist

$$P^2\,O + C^6\,H^5\,O + BaO + HO.$$

Bei der Zersetzung des Mesitalkohols durch Phosphorchlorid wird eine Säure erhalten, welche mit Natron ein in Rhomben krystallisirendes Salz liefert, das Krystallwasser enthält, und besteht aus:

$$P^2\,O^5 + NaO + C^6\,H^5\,O + 6HO.$$

Wenn trockenes Chlor in reines Mesitylen ($C^6\,H^4$) geleitet wird, bildet sich Salzsäure und ein zusammengesetzter fester Körper in weissen, prismatischen Krystallen, $C^6\,H^3\,Cl$. Eine ähnliche gelbe Substanz entsteht bei der Einwirkung auf sich bildendes Mesitylen, vermuthlich aus $C^6\,H^3\,J$ zusammengesetzt.

Wird Mesitylen mit Salpetersäure behandelt, so bilden sich viele rothe Dämpfe und man erhält eine sehr schwere dicke Flüssigkeit, $C^6\,H^4\,O^2$. Dieselbe verbindet sich mit Ammoniak zu einem im Wasser löslichen Körper, dessen Auflösung mit den meisten Metalllösungen unlösliche Niederschläge verursacht.

Wird reiner Mesitalkohol mit Salpetersäure erhitzt, so entsteht eine sehr heftige Reaction, und eine Explosion, wenn die Destillation versucht wird.

Wird indessen Wasser hinzugesetzt, so scheidet sich eine schwere Flüssigkeit aus, welche bei der Analyse ungenügende Resultate gab, theils weil sie sich in der Hitze mit Explosion zerlegt, theils weil sie stets ein wenig mit der eben beschriebenen Substanz gemengt ist. Nichts desto weniger ergiebt sich die wahrscheinliche Formel $C^6\,H^5\,NO^4$. Um diese Erscheinungen zu erklären, nimmt Hr. Kane ein Radical $C^6\,H^3$ an, welches er Pteleyl nennt.

$C^6\,H^4 = C^6\,H^3 + H$	Pteleylhydrür oder Mesitylen
$C^6\,H^3\,Cl = C^6\,H^3 + Cl$	Pteleylchlorid
$C^6\,H^3\,J = C^6\,H^3 + J$	Pteleyljodid.

$C^6 H^4 O^2 = C^6 H^3 O + HO$ Pteleyloxydhydrat, das Aldehyd der Mesitreihe,

$C^6 H^3 NO^4 = C^6 H^3 O + NO^3$ Pteleylhyponitrat.

Der schwere, flüssige Körper, welcher sich bei der Einwirkung des Chlors auf den Mesitalkohol bildet, ward ein wenig von der Beschreibung abweichend gefunden, welche Herr Liebig davon giebt. Hr. Kane giebt die Formel $C^6 H^3 O^2 Cl^2$. Bei der Einwirkung der Basen auf diese Verbindung bildet sich ein Chlormetall und ein Salz einer neuen Säure, welche Hr. Kane Pteleïnsäure genannt hat und welche der Theorie nach aus $C^6 H^3 O^4$ bestehen würde.

Durch die Einwirkung des übermangansauren Kali's auf den Mesitalkohol entstand ein neutrales Kalisalz mit einer Säure, welche Perpteleïnsäure genannt worden ist, deren Salze sich mit Leichtigkeit in kohlensaure Salze und die einer dritten neuen Säure, der Acetonsäure, zerlegen. Die Zusammensetzung dieser neuen Säure ist noch nicht durch die Analyse erforscht worden.

Nachschrift.

Seit langer Zeit mit der Untersuchung des Essiggeistes beschäftigt, namentlich hinsichtlich der Einwirkung der Schwefelsäure auf diesen merkwürdigen Körper, bin ich zu Resultaten gelangt, welche sich nicht ganz vollständig an die, welche Hr. Kane im Obigen mittheilt, anschliessen. Mit Ungeduld sehen wir dem ausführlichen Berichte des Hrn. K. über diese seine Arbeit entgegen und werden auch das Erscheinen desselben abwarten, ehe wir die eignen hierüber mittheilen, falls diess nicht zu lange dauern sollte. In jedem Falle sieht man, dass die Verbindungen des Essiggeistes nicht ohne wesentlichen Einfluss auf die Aethertheorie und ähnliche Gegenstände bleiben können, namentlich auch, was die Ansichten über die Constitution der Aetherschwefelsäure, Naphthalinschwefelsäure u. a. betrifft. B. F. Md.

VIII.

Ueber das Dumasin.

Von

Rob. Kane.

(Ann. de Chim. et de Phys. LXV. S. 61.)

Diese Flüssigkeit ist in sehr geringer Menge in den Destillationsproducten des essigsauren Kalkes enthalten, wenn man Essiggeist darstellen will. Sein Kochpunct ist bei 248° (F.); es ist farblos und von einem starken Harzgeruch. Seine Zusammensetzung ist: C^{10} H^{8} O.

		Versuch.		Theorie.
10C	=	78,82	=	79,30
8H	=	10,46	=	10,35
10	=	10,72	=	10,35
		100,00		100,00.

Das specifische Gewicht des Dampfes dieser Flüssigkeit wurde = 5,204 gefunden, das der atmosphärischen Luft = 1 gesetzt. Die theoretische Dichtigkeit, nach obiger Formel berechnet, giebt 5,315. Ein Atom bildet zwei Volumina Dampf.

Es hat daher dieselbe Dichtigkeit wie der Kampher, mit dem es isomerisch ist, und eben so kann es betrachtet werden als bestehend aus:

1	Volumen	Terpentinöldampf	=	4,7643
½	„	Sauerstoff	=	0,5513
1	„	Dumasindampf	=	5,3156.

Nachschrift.

Der Körper, welcher von Hrn. Kane den Namen Dumasin erhalten hat, bildet sich nicht allein bei der Destillation des essigsauren Kalkes, sondern aller Acetate, welche überhaupt Essiggeist liefern *). Ich habe ihn aus essigsaurem Kalke, Baryt und Bleioxyd erhalten, aber stets nur, wenn die Destil-

*) Bekanntlich kann dieser Körper nicht aus allen essigsauren Salzen dargestellt werden. Das essigsaure Silber z. B. giebt bei der Destillation nur Essigsäure, brennbare Gase, Sauerstoff und lässt metallisches Silber zurück. Eine Bemerkung, die schon Chenevix gemacht hat.

lation bei einer sehr hohen Temperatur stattfand, und auch dann meist nur gegen das Ende der Operation, so dass ganz klar das Dumasin ein Zersetzungsproduct des Essiggeistes durch Hitze ist. Durch Destillation lässt sich der Essiggeist schwer von demselben trennen. Vermengt man den damit verunreinigten Essiggeist mit Schwefelsäure, verdünnt das Gemisch mit Wasser und sättigt es mit kohlensaurem Kalk oder Baryt, so scheiden sich auf der Oberfläche gelbe ölige Tropfen aus, welche Dumasin sind, das eine harzige Substanz gelöst enthält. Durch Destillation kann man das Dumasin fast ganz rein erhalten; in der Retorte bleibt ein erstarrender pechartiger Körper zurück. R. F. Md.

IX.

Ueber das Eblanin.

Von

Apjohn und Gregory.

(Proceedings of the Royal Irish Academy for the year 1836—1837. S. 33.)

Das Eblanin ist im Holzgeist enthalten. Es ist gelb, krystallisirt, schmelzbar bei 318° F., im Luftstrome bei 300° flüchtig; in einer verschlossenen Glasröhre nicht sublimirbar. Es ist unlöslich in Wasser und Alkalien, mit tiefgelber Farbe löslich in Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure. Concentrirte Schwefelsäure färbt es tief purpurblau, welches bald in Braunschwarz übergeht. Starke Chlorwasserstoffsäure löst es spärlich mit schöner, intensiver purpurrother Farbe auf, welche langsam ebenfalls in Braunschwarz übergeht. Salpetersäure löst es auf; Wasser fällt aus der Solution einen gelben festen Körper, welcher bei einer bestimmten Temperatur plötzlich mit schwacher Explosion zersetzt wird. Chlor verwandelt es in eine dunkle harzige Materie. Es ist wasserfrei und enthält keinen Stickstoff. Das Mittel von 4 Analysen gab:

	Versuch.	Atome.	Theorie.
Kohle	75,275	C^{21}	75,79
Wasserstoff	5,609	H^{9}	5,30
Sauerstoff	19,116	O^{4}	18,91.

Da wir indessen bis jetzt noch kein Mittel besitzen, das Atomgewicht des Eblanins zu bestimmen, so muss dieses Resultat mehr als ein annäherndes betrachtet werden.

Das Eblanin kann nicht mit irgend einer andern bekannten Substanz verwechselt werden, man muss es daher als eine merkwürdige Vermehrung der Reihe von Verbindungen betrachten, welche durch die zerstörende Destillation des Holzes gewonnen werden; dazu muss man noch das Aldehyd zählen, welches vor kurzem von Liebig entdeckt wurde, jedoch früher als Liebig's Entdeckung in Dublin bekannt war, von Scanlan im Holzgeist gefunden worden ist. Das Eblanin ist ebenfalls von Scanlan entdeckt worden.

X.

Zusammensetzung des Thebaïns (Paramorphins).

Von

Rob. Kane.

(Proceedings of the Royal Irish Academ. for the year 1836—1837. P. 1. S. 12.)

Die Resultate dieser Analyse weichen von denen der Herren Pelletier und Couerbe ab. Das Präparat rührte vom Hrn. Apotheker Merck in Darmstadt her. Hr. Kane fand:

25 Kohle	=	74,57	=	1910,925
2 Stickstoff	=	6,89	=	177,036
28 Wasserstoff	=	6,83	=	174,714
3 Sauerstoff	=	11,71	=	300,000
		100,00	=	2562,675.

Hinsichtlich der Salze dieser Basis mit den anorganischen Säuren fand Hr. K., dass dieselben nicht krystallisirbar sind, daher auch das Atomgewicht des Thebaïns nicht synthetisch bestätigt werden konnte.

XI.

Ammoniak im Sassolin.

Vom

Herausgeber.

Bei Untersuchung mehrerer Proben von natürlicher Borsäure (Sassolin) fand ich einen nicht unbedeutenden Ammoniakgehalt derselben, der sich beim Erhitzen der Substanz mit Kalilauge durch einen zum Theil sehr starken und in jedem Falle deutlich bemerkbaren Ammoniakgeruch zu erkennen gab. Salpetersaures Silberoxyd gab in der Lösung des Sassolins keinen Niederschlag, zum Beweise, dass das Ammoniak nicht als Salmiak der Borsäure beigemengt sein könne. Eine Partie Sassolin, die auf dem Wege des Handels hierher gekommen war, um zu Borax verarbeitet zu werden, und welche alle Charaktere des echten Sassolins an sich trug, zeigte eine besonders starke Reaction auf Ammoniak. Ich suchte dieselbe quantitativ zu bestimmen. 1,365 Gr. rein ausgesuchter Blättchen wurden in Alkohol gelöst, wobei sie 0,022 Gr. unlöslichen Rückstand hinterliessen, und die Lösung mit Platinsolution gefällt. Der erhaltene Platinsalmiak wog, nachdem er längere Zeit im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet worden war, 0,570 Gr. = 0,431 Gr. Ammoniak. Der Ammoniakgehalt dieses Sassolins betrug demnach 3,18 Proc.

XII.

Untersuchungen über die mineralischen Brennmaterialien.

Von

M. V. Regnault,

Bergcandidat.

(Annales des Mines, troisième série. Tome XII. IV. livraison de 1837. S. 161.)

Die mineralischen Brennmaterialien sind bis jetzt nur sehr wenig untersucht worden; man beschäftigte sich nur mit ihrer unmittelbaren Analyse, d. h. mit der Bestimmung der Producte, welche diese Stoffe geben, wenn sie der Destillation unterworfen oder verbrannt werden. Diese Bestimmung ist für die Festsetzung ihres Werthes im Handel und für die Ermittelung ihrer Qualität sehr wichtig, sie giebt aber keine Aufklärung über ihre innere Natur, und daher sind wir mit dieser noch ganz unbekannt. Ich suchte einiges Licht über diesen wichtigen Gegenstand zu verbreiten und unternahm in dieser Absicht eine Reihe von Untersuchungen, wovon ich jetzt den ersten Theil gebe.

Erster Theil.

Elementaranalyse der mineralischen Brennmaterialien.

In diesem ersten Theile meiner Arbeit habe ich mich damit beschäftigt, die Elementarzusammensetzung der mineralischen Brennmaterialien zu bestimmen und zu erforschen gesucht, wie diese Zusammensetzung nach den Eigenschaften und dem geologischen Zeitalter der Brennmaterialien verschieden ist. Mehrere Chemiker haben sich schon mit diesem Gegenstande beschäftigt, ihre Untersuchungen aber lassen noch viel zu wünschen übrig.

Die ersten Analysen der mineralischen Brennmaterialien wurden von Thomson im Jahre 1820 oder 1821 (Annals of philosophy, T. XIV) angestellt, also zu einer Zeit, wo die Analyse der organischen Substanzen bei weitem noch nicht den Grad von Vollkommenheit erreicht hatte, auf dem sie jetzt

steht. Daher sind auch Thomson's Resultate weit von der Wahrheit entfernt.

Einige Jahre später gab Karsten in einem sehr ausgedehnten Werke über die mineralischen Brennmaterialien Preussens *) die Zusammensetzung der vornehmsten Varietäten an und suchte die mineralogischen Charaktere, nach denen sie von einander unterschieden werden könnten, festzusetzen. Karsten's Analysen sind genauer als Thomson's, sie sind aber immer noch weit genug davon entfernt, die wirkliche Zusammensetzung der Steinkohlen anzugeben. So ist die Wasserstoffmenge fast beständig um die Hälfte zu gering und sehr wahrscheinlich der Kohlenstoff zu niedrig angegeben.

Folgende Tabelle enthält die Resultate von Karsten's Analysen:

*) Untersuchungen über die kohligen Substanzen des Mineralreichs überhaupt und über die Zusammensetzung der in der preussischen Monarchie vorkommenden Steinkohlen insbesondere (Berlin, 1826).

Untersuchte Brennmaterialien.	Orte, woher sie kommen.	Dichtigkeit.	Natur des Coaks.	Zusammensetzung.				Zusammensetzung nach Abzug der Asche.			1000 At. Kohlenstoff sind verbunden mit Atomen		1000 Atome Sauerstoff sind verbunden mit Wasserstoff.
				Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Asche.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Sauerstoff.	Wasserstoff.	
Rothbüchenes Holz (nach Gay-Lussac u. Thénard).								51,45	5,82	42,73	625	1376	2190
Fossiles Holz, das in Braunkohle übergeht.	Brühl, nahe bei Cöln		pulverig	54,97	4,313	26,467	14,25	64,10	5,03	30,87	363	955	2620
Gemeine Braunk. (Jayet), die in Pechkohle übergeht.	Uttweiler	1,2081	desgleichen	77,100	2,546	19,354	1,000	77,879	2,571	19,550	181	402	2114
Schieferkohle von Werner.	Brzenskowitz	1,3098	desgleichen	73,880	2,765	20,475	2,880	76,070	2,847	21,083	209	455	2171
Dichte Schieferkohle von Werner.	Beuthen	1,2846	gesintert	78,390	3,207	17,773	0,630	78,887	3,227	17,886	171	498	2901
Steinkohle, die aus Schieferkohle in Pechkohle übergeht.	Wellenweiler	1,2677	mässig aufgebläht	81,323	3,207	14,470	1,000	82,144	3,233	14,623	146	479	3554
Blätterkohle von Werner.	Lamark	1,2757	sehr aufgebl.	88,680	3,207	8,113	0,000	88,680	3,207	8,113	69	441	6356
Blätterkohle mit glasartigem Glanze.	Desgleichen	1,3065	gesintert	92,101	1,106	5,793	1,000	93,030	1,117	5,853	47	146	3070
Blätterkohle mit glasartigem Glanze.	Desgleichen	1,3376	pulverig	92,02	0,44	2,94	0,60	96,60	0,44	2,96	23	55	2400
Dichte Steinkohle von Kilkenny, Kennelkohle von Werner.	England	1,1652	sehr aufgebläht	74,47	5,42	19,61	0,50	74,83	5,45	19,72	199	886	4444
Steinkohle, die zwischen der Blätterkohle und der Pechkohle mitten inne steht.	Newcastle	1,2563	aufgebläht	84,263	3,207	11,667	0,863	84,99	3,23	11,78	104	462	4402
Blätterkohle von einer weichen Consistenz.	Eschweiler.	1,3005	sehr aufgebläht.	89,161	3,207	6,452	1,18	90,22	3,24	6,54	54	437	7965

Die von Karsten analysirten Steinkohlen waren bei 100° getrocknet worden.

Die Hauptfolgerung, die Karsten aus seinen Analysen zieht, ist folgende: Bei den Steinkohlen hängt die Eigenschaft, sich aufzublähen, einzig und allein von dem Verhältniss des Wasserstoffes zum Sauerstoffe ab, und der Gehalt an Kohlenstoff ist in dieser Hinsicht ohne allen Einfluss.

Die Zusammensetzung der mineralischen Brennmaterialien war demnach bei weitem noch nicht auf eine bestimmte Weise festgesetzt, sie erforderte vielmehr neue Untersuchungen vermittelst genauerer Verfahrungsarten. Ich hielt es für nöthig, diese Untersuchung wieder vorzunehmen, wobei jedoch bei den Analysen die grösste Sorgfalt angewendet wurde, damit nicht die geringste Ungewissheit übrig bleibe. Zu der nämlichen Zeit und ohne mein Wissen beschäftigte sich Th. Richardson in Liebig's Laboratorium zu Giessen mit demselben Gegenstande und hatte die Gefälligkeit, mir seine Resultate mitzutheilen *).

Folgende Tabelle enthält die von Richardson erhaltenen Resultate:

Art des Brennmaterials.	Ort, wo es herkommt.	Dichtigkeit.	Zusammensetzung.				Zusammensezzung nach Abzug der Asche		
			Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Asche.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
Splintkohle	Wylam	1,302	74,823	6,180	5,085	13,912	86,91	7,18	5,91
Desgl.	Glasgow	1,307	82,924	5,491	10,457	1,128	83,87	5,55	10,58
Kennelkohle	Lancashire	1,319	83,753	5,660	8,039	2,548	85,94	5,81	8,25
Desgl.	Edinburg	1,318	67,597	5,405	12,432	14,566	79,13	6,33	14,54
Cherrykohle	Newcastle	1,266	84,846	50,48	8,430	1,676	86,29	6,14	8,57
Desgl.	Glasgow	1,268	81,204	5,452	11,923	1,421	82,38	5,53	12,09
Backkohle	Newcastle	1,280	87,952	5,239	5,416	1,393	89,19	5,31	5,50
Desgl.	Durham	1,274	83,274	5,171	9,036	2,519	85,43	5,30	9,27

Richardson nimmt die von Thomson für die Steinkohlen Grossbrittanniens aufgestellte Classification an. Er schliesst aus seinen Untersuchungen, dass die Natur der Stein-

*) Siehe dieses Journal. Bd. XI. S. 165.

kohlen von dem bei ihnen bestehenden Verhältnisse zwischen dem Wasserstoffe und Kohlenstoffe abhänge. Dieser Schluss scheint mir nicht genau, denn seine Analysen beweisen im Gegentheil, dass dieses Verhältniss bei Steinkohlen einer und derselben Art veränderlich sei. So ist das Verhältniss zwischen der Anzahl der Atome Kohlenstoff und Wasserstoff bei der Splintkohle von Wylam genau = 1:1, und bei der Splintkohle von Glasgow = 1,231:1,000 = 5:4.

Diese zwei Steinkohlensorten, welche zu der nämlichen Gattung gezählt werden, sind also hinsichtlich ihrer Zusammensetzung weit von einander verschieden; man sieht aber, dass die Steinkohle von Wylam viel Asche enthält, und alsdann bleibt die Analyse ungewiss, wie ich es sogleich darlegen werde.

Bei der Kennelkohle von Lancashire findet das Verhältniss von 1,207:1,000 = 6:5 statt.

Bei der Kennelkohle von Edinburg = 1,020:1,000 = 1:1, wodurch sich die Kennelkohle von Edinburg der Splintkohle von Wylam nähert. Wir bemerken aber hier noch, dass in der Zusammensetzung der Kennelkohle von Edinburg eine Ungewissheit stattfinde, weil sie eine beträchtliche Menge Asche enthält.

Bei der Cherrykohle von Newcastle ist das Verhältniss der Anzahl der Atome Kohlenstoff und Wasserstoff 1,370:1,000 = 4,110:3000. Die Cherrykohle von Glasgow giebt das Verhältniss 1,216:1,000 = 6:5. Das Verhältniss zwischen dem Kohlenstoffe und Wasserstoffe ist also bei dieser Art von mineralischem Brennmaterial nicht constant.

Die vierte Gattung, die Backkohle, giebt das Verhältniss des Kohlenstoffes zum Wasserstoffe = 4:3.

Die Backkohle von Newcastle gab Richardson das Verhältniss 1,377:1,000; die von South-Hetton in der Grafschaft Durham das Verhältniss 1,315:1,000. Der sehr bedeutende Unterschied zwischen den durch die Analyse gegebenen Zahlen gestattet nicht, für diese zwei Brennmaterialien das nämliche Verhältniss 4:3 anzunehmen.

Ich komme jetzt zu meinen eignen Versuchen.

Ich bin in der Wahl der analysirten Steinkohlen äusserst sorgfältig gewesen, und ich habe es mir zur Pflicht gemacht,

so sehr als möglich gehörig charakterisirte Varietäten zu nehmen und solche, deren Qualität ich wegen ihrer Anwendung in den Künsten im Stande war zu kennen. Ich habe gleichfalls nur die reinsten und gleichartigsten Proben genommen und immer untersucht, ob die Asche kalkhaltig oder sehr eisenhaltig war. In diesem letztern Falle ist die Steinkohle im Allgemeinen schwefelkieshaltig, und es bleibt dann eine geringe Ungewissheit in Betreff der Zusammensetzung des Brennmaterials. In den eigentlich sogenannten Steinkohlen findet man selten beträchtliche Mengen Kalk; diess ist aber nicht bei Brennmaterialien neuerer Bildung, den Braunkohlen und dem Torfe, der Fall. Diese geben im Allgemeinen kalkhaltige Asche, und es kann dann etwas Ungewissheit in Betreff der Menge des Kohlenstoffes stattfinden, vornehmlich wenn die Menge der Asche beträchtlich ist. Ich werde Sorge tragen, bei jeder Gattung von analysirten Steinkohlen die Natur der enthaltenen Asche anzugeben.

Selbst dann, wenn die Steinkohlen keine kalkhaltige oder schwefelkieshaltige Asche enthalten, kann die Analyse ungenau sein, wenn die Asche reichlich vorhanden ist. Diese Asche wird nämlich im Allgemeinen durch eine sehr feine thonartige Substanz gebildet, die in der ganzen Masse verbreitet ist und wie alle Thonarten eine beträchtliche Menge Wasser enthalten kann, die nur bei einer Temperatur nahe an der Rothglühhitze weggeht. Durch die Einäscherung erhält man wasserfreie Asche, während bei der Verbrennung mit dem Kupferoxyde das Wasser des Thons die Menge des Wasserstoffes vermehrt und den Kohlenstoff vermindert, weil es selbst als verbrennliche Substanz berechnet wird. Aus diesem Grunde glaube ich, dass die von Richârdson aus seinen Analysen abgeleitete Zusammensetzung für die Steinkohlen von Wylam und Edinburg nicht ganz genau und dass die von diesen Brennmaterialien dargebotene Anomalie nur scheinbar ist.

Die der Analyse unterworfenen Stücken Steinkohlen wurden mit der grössten Sorgfalt ausgelesen, und alle die wurden verworfen, welche sichtbare Beimengungen von Schwefelkies oder erdigen Substanzen hatten.

Die Analyse hat 6 Substanzen zu bestimmen:

1) Das hygrometrische Wasser;

2) die Asche;
3) den Wasserstoff,
4) den Kohlenstoff;
5) den Stickstoff;
5) den Sauerstoff, der, wie bekannt, immer aus dem Verluste bei der Analyse organischer Substanzen bestimmt wird.

Das hygrometrische Wasser.

Die Menge des in den Steinkohlen enthaltenen hygrometrischen Wassers wechselt nach ihrer Natur. Die dichten Kohlen enthalten weniger als die erdigen und die Braunkohlen. Ich habe mich davon überzeugt, dass dieses hygrometrische Wasser im luftleeren Raume oder bei einer Temperatur etwas über 100° völlig entfernt wurde. Folgende Versuche zeigen diess deutlich.

I. 1,388 einer fetten, gepulverten, an der Luft getrockneten Steinkohle verloren bei einer zweitägigen Aussetzung im luftleeren Raume 0,019 = 1,369 Proc.

II. 4,542 von derselben Steinkohle, eine halbe Stunde lang einer Temperatur von 110° ausgesetzt, verloren 0,021 Wasser = 1,354 Proc.

III. 1,557 von derselben Steinkohle, eine Stunde lang einer Temperatur von 230° unterworfen, verloren 0,022 Wasser = 1,412 Proc.

Man sieht hieraus, dass die Steinkohle bei ungefähr 100° ihr ganzes hygroskopisches Wasser verliert. Sobald sie getrocknet ist, zieht sie von Neuem Feuchtigkeit aus der Luft an, es bedarf aber einer ziemlich langen Zeit, ehe sie ihr ursprüngliches Gewicht wieder erhält.

Es wird ziemlich allgemein angenommen, dass die Anthracite eine weit beträchtlichere Menge Feuchtigkeit enthalten als die andern Steinkohlen. Karsten fand sogar 6 Procent Wasser darin, das man bei einer Temperatur von 100° austreiben kann. Dieser beträchtlichen Menge Wasser misst man die so schädliche Eigenschaft der Anthracite bei, zu decrepitiren und in kleine Stücke zu zerfallen, wenn sie von der Hitze ergriffen werden; weshalb dieses Brennmaterial im Allgemeinen für den Gebrauch in Hohöfen verworfen wird.

1,993 eines glasigen Anthracits aus dem Walliser Lande, dessen Analyse man weiter unten finden wird, verloren 0,032 bei 120° = 1,605 Proc.

Derselbe Anthracit, eine Stunde lang einer Temperatur von 250° unterworfen, erlitt keinen grossen Gewichtsverlust weiter.

Es schien mir demnach dargethan, dass die Anthracite nicht mehr hygroskopisches Wasser als die andern Steinkohlen enthalten und dass man daher diesem Wasser nicht die Eigenschaft zu decrepitiren beilegen müsse, sondern ihrem geringen Wärmeleitungsvermögen.

Der getrocknete Anthracit scheint sein hygroskopisches Wasser viel schneller als die andern Steinkohlen wieder anzunehmen.

Alle von mir analysirte Steinkohlen wurden zuvor eine halbe Stunde lang einer Temperatur von 120° ausgesetzt.

Bestimmung der Asche.

Um die in den Steinkohlen enthaltene Asche zu bestimmen, äscherte ich eine geringe Menge grob gepulverter Steinkohle, ungefähr von 1,000 bis 1,500, in einer sehr dünnen Platinschale ein, die über einer Weingeistlampe erhitzt wurde. Die Einäscherung geschieht so sehr leicht und ohne dass man genöthigt ist, die Substanz umzurühren. Bei diesem Verfahren vermeidet man jeden Verlust. Die Asche wurde in der nämlichen Schale gewogen, mit Sorgfalt untersucht, um zu sehen, ob sie noch verbrennliche Theile enthalte, und es wurde untersucht, ob sie mit den Säuren noch aufbrause.

Bestimmung des Wasserstoffes und Kohlenstoffes.

Diese Bestimmung wurde mit Liebig's gewöhnlichem Apparate zu den organischen Analysen vorgenommen; die Operation erfordert aber besondere Vorsichtsmaassregeln, um eine vollkommene Verbrennung zu erhalten. Die Steinkohlen und vornehmlich die Anthracite lassen sich äusserst schwer verbrennen, und man erreicht diess nicht, wenn man das Brennmaterial blos mit Kupferoxyd mischt und die Verbrennung wie gewöhnlich vornimmt. Man muss vielmehr unten in die Röhre eine gewisse Menge chlorsaures Kali legen, das man am Ende der Operation erhitzt; dann verbrennt der Sauerstoff die letzten Kohlentheilchen völlig. Ich habe gleichfalls versucht, das Kup-

feroxyd durch das chromsaure Kali oder das chromsaure Blei zu ersetzen, wie Liebig es zuletzt vorgeschlagen hat. Diese Substanzen haben einen grossen Vortheil vor dem Kupferoxyde voraus, hinsichtlich der Verbrennung von Substanzen, die sich sehr schwer verbrennen lassen, oder die man nicht in ein ausserordentlich feines Pulver verwandeln kann; denn sie vereinigen, indem sie schmelzen, die Substanz völlig, und die Verbrennung ist immer vollkommen. Ich wendete mit Erfolg bei mehrern Analysen das chromsaure Blei an; jedoch muss ich bekennen, dass ich beständig ein wenig mehr Kohlenstoff erhielt, wenn ich mich des Kupferoxydes und des chlorsauren Kali's bediente. Diess kommt, glaube ich, davon her, dass das chromsaure Blei niemals völlig in Fluss geräth und dass Blasen von Kohlensäure zurückbleiben.

Die Operation muss auf folgende Weise vorgenommen werden. Auf den Boden der Verbrennungsröhre bringt man eine Mischung von ungefähr einem Theile chlorsaurem Kali gegen 7 bis 8 Theile Kupferoxyd, darüber eine Länge von 5 Centimeter reinem Kupferoxyd, nachher die sehr innige Mischung der brennbaren Substanz mit dem Kupferoxyd, welche eine Länge von 2 bis 3 Decimetern einnimmt, endlich Kupferoxyd allein, um die Röhre vollends anzufüllen. Die Verbrennung wird wie gewöhnlich vorgenommen, und wenn die Gasentwikkelung eben aufgehört hat und das Kali in dem Apparate wieder aufsteigt, so erhitzt man behutsam den das chlorsaure Kali enthaltenden Theil der Röhre, der sich entwickelnde Sauerstoff verbrennt die letzten Theilchen der Kohle und oxydirt das reducirte Kupfer wieder. Die Menge des kohlensauren Kali's muss so gross sein, dass am Ende der Operation eine beträchtliche Menge Sauerstoff entsteht, der die ganze Kohlensäure austreibt und sie durch die Kaliauflösung treibt. Auf diese Weise hat man nicht nöthig, am Ende der Verbrennung durch den Apparat Luft zu ziehen, und man vermeidet einen Irrthum hinsichtlich des Wasserstoffes, der bei den gewöhnlichen Analysen durch das hygrometrische Wasser der durch die Röhre gezogenen Luft vermehrt wird.

Um das hygroskopische Wasser des Kupferoxydes zu vermeiden, muss die zur Analyse vorbereitete Verbrennungsröhre vermittelst der kleinen Luftpumpe ausgetrocknet werden, in-

dem man die Röhre einer Temperatur von nahe an 100° aussetzt.

Bestimmung des Stickstoffes.

Alle Steinkohlen enthalten eine kleine Menge Stickstoff, was man leicht erkennt, wenn sie mit Kali erhitzt werden. Es entwickelt sich alsdann Ammoniak, zuweilen in so beträchtlicher Menge, dass es durch den Geruch erkannt wird, während es in andern Fällen nur durch die dicken Dämpfe sich zu erkennen giebt, die sich bei Annäherung von Hydrochlorsäure bilden.

Die Untersuchung des Stickstoffes in den Steinkohlen ist eine sehr schwierige Operation, wegen der darin befindlichen sehr geringen Menge. Ich habe mehrere Verfahrungsarten probirt, ich bin aber endlich auf die von Dumas zurückgekommen. Dieses Verfahren bietet den Vortheil dar, dass man das Stickstoffgas isolirt erhält und nach dem Messen es untersuchen, es sogar analysiren kann, um sich zu überzeugen, ob es aus reinem Stickstoff bestehe, oder ob es Stickstoffoxyd oder irgend ein kohlehaltiges Gas enthalte. Man kann überdem eine beträchtliche Menge Substanz verbrennen, etwa 0,800 bis 1,000, die im Allgemeinen 5 bis 15 Kubikcentimeter Stickstoffgas geben. Im Falle die Verbrennung nicht vollkommen wäre, könnten nur einige Stückchen Kohle in der Verbrennungsröhre zurückbleiben, was hinsichtlich des Stickstoffgehalts keinen Fehler verursachen würde. Die grösste Schwierigkeit besteht darin, die Erzeugung von Stickstoffoxyd zu vermeiden. Dieses Gas, mit einer sehr grossen Menge Kohlensäure vermischt, zersetzt sich bei Berührung mit metallischem Kupfer nur äusserst schwierig. Jedoch erreicht man diesen Zweck, wenn man am Anfange der Röhre in einer Länge von 2 Decimetern ein sehr poröses Kupfer hinbringt, welches man erhält, wenn man in einem Probirofen Kupferdrehspäne völlig oxydirt und nachher dieses Oxyd in einem Strome von Wasserstoff reducirt. Während der ganzen Zeit der Verbrennung muss man den das metallische Kupfer enthaltenden Theil der Röhre bei der möglich stärksten Hitze erhalten. Es ist nicht nöthig, zu erwähnen, dass die Röhre mit einem Kupferbleche umgeben sein muss, sonst würde sie gewiss sich aufblasen. Auch muss man ganz besondere Sorgfalt bei der Wahl des kohlensauren

Bleies anwenden, durch welches die Luft aus dem Apparate getrieben wird. Das käufliche Salz giebt niemals ganz reines kohlensaures Gas, es bleiben immer kleine Portionen von Gas übrig, die von dem Kali nicht absorbirt werden können. Bereitet man es durch Fällung des essigsauren Bleies vermittelst kohlensauren Natrons, oder durch Sieden von käuflichem Bleiweiss mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, so erhält man nur mit Schwierigkeit ein von basisch essigsaurem Blei ganz freies Product. Der sicherste Weg ist, es dadurch zu bereiten, dass man Bleichlorür mit kohlensaurem Natron kochen lässt. Ich habe oft statt des kohlensauren Bleies mit Vortheil doppeltkohlensaures Natron *) angewandt, das man im Handel sehr rein und wohlfeil erhält. Dieses doppeltkohlensaure Natron bietet selbst einige Vortheile vor dem kohlensauren Blei dar, besonders den, dass es seine Kohlensäure bei einer sehr mässigen Hitze entweichen lässt, während man bei der Zersetzung des kohlensauren Bleies eine weit grössere Hitze anwenden muss.

Die erzeugte Bleiglätte legt sich an die Wände der Röhre an, woher es kommt, dass diese sehr oft bei der Erkaltung springt. Das doppeltkohlensaure Natron giebt übrigens nicht viel Wasser, und dieses Wasser ist durchaus nicht hinderlich, wenn man die Verbrennungsröhre ein wenig neigt, dergestalt, dass die verdichtete Flüssigkeit nicht nach den erwärmten Theilen zufliessen kann.

Aus folgendem Beispiele lässt sich auf den Grad von Genauigkeit schliessen, den man bei diesem Verfahren erreichen kann, wenn alle angegebenen Vorsichtsmaassregeln berücksichtigt werden.

0,820 eines stark calcinirten Coaks wurden bei 200° erhitzt, nachher der so eben angegebenen Operation unterworfen, um den Stickstoff darin aufzufinden. Der Versuch wurde genau wie bei den stickstoffhaltigen Steinkohlen vorgenommen, und es wurde eben so vielmal mit der kleinen Luftpumpe ein luftleerer Raum hergestellt. Es wurden 0,2 Kubikcentimeter Gas gesammelt, das sich durch das Kali nicht absorbiren liess. Diess beträgt für 100 an Gewicht:

*) Schon Henry hat, glaube ich, das doppeltkohlensaure Natron dazu vorgeschlagen.

Stickstoff 0,031.

Das ist also der Fehler, den man höchstens beim Stickstoffe machen kann, wenn man die Bildung des Stickstoffoxydes gänzlich vermeidet. Es ist auch sehr möglich, dass diese kleine Menge Gas wirklich in Verbindung mit dem Kohlenstoffe gebliebener Stickstoff sei. Denn es wird angenommen, dass die thierische Kohle, selbst nach einer sehr starken Calcination, noch eine gewisse Menge Stickstoff enthalte.

Bei jedem Versuche liess ich es mir angelegen sein, das gesammelte Gas zu untersuchen, um mich davon zu überzeugen, ob es Stickstoffoxyd oder irgend ein kohlehaltiges Gas enthalte.

Da sich der Stickstoff nur in sehr kleiner Menge in den Steinkohlen befindet, so habe ich ihn nur bei einigen Arten bestimmt. Diese Untersuchung befindet sich am Ende der Abhandlung. Bei allen folgenden Analysen sind der Stickstoff und Sauerstoff zusammengenommen durch den Verlust bestimmt worden.

Bestimmung der Natur des Coaks.

Für jede Art analysirten Brennmaterials habe ich die Natur und das Gewicht des Coaks bestimmt, den sie beim Glühen gab, und damit diese Versuche mit einander verglichen werden könnten, stellte ich sie alle so sehr als möglich unter den nämlichen Umständen an. Diese Vorsichtsmaassregel ist unerlässlich, denn die Natur sowohl als Menge des Coaks sind je nach der Art verschieden, wie die Verkohlung bewirkt wird. Eine solche Art von Steinkohle, die bei einer sehr langsamen Erhitzung nur einen pulverigen Coak geben würde, kann einen zusammengesinterten Coak geben, wenn eine starke Hitze bei ihr angewendet wird. Ich operirte immer mit fünf Grammen Steinkohle in groben Stückchen, die in einen mit seinem Deckel gut zugedeckten Platintiegel gebracht wurden. Dieser Schmelztiegel war unmittelbar in die Mitte eines sehr lebhaft brennenden Feuers gestellt. Er wurde 7 oder 8 Minuten darin gelassen, darauf herausgenommen, erkalten gelassen und zuletzt der Coak gewogen.

Die Steinkohlen bei diesem Versuche waren nicht getrocknet worden.

Bei der folgenden Untersuchung der mineralischen Brenn-

materialien nahm ich keine der Classificationen an, die bis jetzt vorgeschlagen worden sind und vieles zu wünschen übrig lassen. Ich ordnete sie vielmehr nach ihrem geologischen Alter. Ich unterschied, wie gewöhnlich, vier grosse Formationen, welche die mineralischen Brennmaterialien enthalten.

I. *Das Kohlengebirge*, welches aus Uebergangsgebirgen und aus dem eigentlichen Kohlengebirge besteht. Von diesem letztern Gebirge hatte man sonst ziemlich allgemein die Ansicht, als bilde es das unterste Stockwerk der Flötzgebirge, jetzt aber hält man dafür, dass es das obere Stockwerk der Uebergangsgebirge bilde. Das Kohlengebirge lässt sich vielleicht sehr angemessen in zwei Stockwerke, nach der Natur der darin enthaltenen Brennmaterialien, eintheilen. Das untere Stockwerk würde bestehen aus dem alten Uebergangsgebirge und das obere Stockwerk aus dem eigentlich sogenannten Steinkohlengebirge. Diese beiden Stockwerke unterscheiden sich darin von einander, dass man in dem erstern nur sehr trockene Brennmaterialien findet, die sich sehr schwer verbrennen lassen und durch Glühen sehr wenig von ihrem Gewichte verlieren. Dieses Anthracit genannte Brennmaterial findet sich gleichfalls in dem obern Stockwerke; niemals aber wurden bis jetzt in dem untern Stockwerke diese fetten, viel flüchtige Substanzen enthaltenden Brennmaterialien gefunden, welche in dem Steinkohlengebirge so reichlich vorkommen und die ganz besonders Steinkohlen genannt werden. Die Brennmaterialien des Kohlengebirges führen auch den Namen Sandsteinkohlen.

II. *Das Flötzgebirge*, welches gleichfalls in zwei Stockwerke getheilt werden kann:

1) In das untere Stockwerk, welches aus buntem Sandsteine, Muschelkalk, irisirendem Mergel (Irias des Herrn von Alberti) und aus Juraformationen besteht; 2) in das obere Stockwerk, das aus grünem Sandsteine und Kreide besteht.

Wir behalten bei den Brennmaterialien der vorhergehenden Formationen den Namen Steinkohlen bei, obgleich gewisse Brennmaterialien der Kreide, wie die Pechkohle, im Allgemeinen den Namen Lignit führen. Der Name Lignit war Anfangs als synonym mit den bei den Deutschen gewöhnlichen Ausdrucke Braunkohle angenommen worden, er wurde nur bei einem sehr neuen Brennmaterial gebraucht, das noch sehr

deutliche Spuren eines vegetabilischen Gewebes darbietet; nachher aber wurde er auf Brennmaterialien neuerer Bildung ausgedehnt, bei denen jede Spur vegetabilischer Organisation gänzlich verschwunden war. Einige Schriftsteller gaben ihn sogar allen Brennmaterialien, die sich nicht in den Uebergangsgebirgen oder in dem Steinkohlengebirge befinden. Diese Ausdehnung veranlasst mancherlei Uebelstände, denn man hat eben so viel Grund, die Pechkohle der Kreide Lignit zu nennen als die Kennelkohle des Steinkohlengebirges, und kein äusserer Charakter unterscheidet die Brennmaterialien des Flötzgebirges von denen der eigentlich sogenannten Steinkohlengebirge. Wir geben hier den Namen Lignit nur den Brennmaterialien der folgenden Formation, der der tertiären Gebirge.

III. *Die tertiären Gebirge*, welche zwei Arten von Brennmaterialien enthalten:

1) Eine Art unvollkommene Steinkohle, die noch, wenigstens in manchen Partien, Spuren vegetabilischer Organisation darbietet und der wir den Namen Braunkohle (Lignit) geben. 2) Die Erdharze, welche sich zuweilen nach Art der Steinkohlen zu bilden scheinen, in Schichten vertheilt sind und ein andermal augenscheinlich Producte der Zersetzung der andern Brennmaterialien durch die Wirkung der Hitze sind. In diesem letztern Falle bilden sie unregelmässige Haufen oder schwängern die Gebirge eine gewisse Strecke weit. Alsdann bemerkt man immer in ihrer Nähe vulcanische Felsarten, die das Gebirge ganz umgeändert haben, wie Prophyre, Serpentine, Basalte.

IV. Die gleichzeitige Formation, welche die sich täglich unter unsern Augen bildenden Brennmaterialien, wie z. B. Torf, enthalten.

Endlich muss vielleicht noch eine fünfte Formation mineralischen Brennmaterials unterschieden werden, nämlich die des Graphites oder natürlichen Reissbleies. Diese Art findet sich immer unter anomalen Verhältnissen, sie bildet in den Ur- oder Uebergangsgebirgen kleine Lager, oder sie findet sich auf in Gängen. Mit dieser Art will ich anfangen.

Brennmaterial in einem unregelmässigen Lager.

Graphit.

Lange Zeit nahm man an, der Graphit sei ein Kohleneisen.

Berthier zeigte zuerst, dass diese Ansicht ungenau sei, indem er bewies, dass das Eisen durch Hydrochlorsäure völlig weggenommen werden könnte, ohne dass sich Wasserstoff entwickele, woraus sich ergiebt, dass das Eisen als Oxyd und in der beigemengten Gangart des Graphites enthalten sei. Bouesnel hatte bereits dargethan, dass der Graphit der Hohöfen ohne allen Rückstand verbrenne. Der Graphit muss folglich als reiner Kohlenstoff betrachtet werden. Blieben ja noch einige Zweifel hinsichtlich dieses Gegenstandes übrig, so würde folgende Analyse sie völlig heben.

Der von mir analysirte Graphit kommt aus Deutschland, er bildet eine dichte, sehr glänzende, sich fettig anfühlende Masse, die auf Papier leicht abfärbt, in dem Mörser lässt er sich in kleine glänzende Flitter zerreiben, die sich unter dem Pistill platt drücken lassen. Seine Dichtigkeit = 2,273.

Der Graphit lässt sich ausserordentlich schwer verbrennen. Ich habe diess nur dadurch bewirken können, dass ich ihn in einem Strome Sauerstoffgas fast zwei Stunden lang einer Rothglühhitze aussetzte.

0,732 von dieser Substanz verbrannt, liessen 0,042 Asche. Diese Asche enthält noch einige glänzende Stückchen Graphit, die nicht verbrannt waren, so dass die Menge der Asche etwas zu gross ausfiel. Diese Asche besteht grösstentheils aus kleinen quarzigen Körnern. Lässt man sie mit concentrirter Hydrochlorsäure sieden, so lösten sich nur Spuren auf, in denen kein Eisenoxyd wahrzunehmen war.

Die Analyse wurde mit chromsaurem Blei angestellt und bot keine Schwierigkeit dar.

0,300 gaben 0,010 Wasser und 1,032 Kohlensäure. Die kleine Menge Wasser, welche wir erhielten, rührt wahrscheinlich von dem hygrometrischen Wasser der Luft her, die durch die Röhre gezogen werden musste, um die ganze Kohlensäure zum Verschwinden zu bringen. Diess angenommen, so erhält man als Bestandtheile des Graphits:

Kohlenstoff	95,12
Asche	5,73
	100,85.

Die geologische Lage des Graphites, seine chemische Zusammensetzung, sein Gewebe, das oft sehr deutliche krystalli-

nische Flitter darbietet, lässt glauben, dass diese Substanz sich nicht auf die nämliche Weise wie die andern Brennmaterialien gebildet habe. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Graphit Kohlenstoff in gasförmigen Verbindungen war und sich aus diesen in den Spalten und Höhlungen der erhitzten Gebirge absetzte. Sein Ursprung würde dann dem des Graphits der Hohöfen ähnlich sein, der sich in glänzenden Blättchen in den Spalten und Höhlungen der Wände der Oefen bildet.

I. Brennmaterialien des Kohlengebirges.

1) Unteres Stockwerk. Uebergangsgebirge.

Anthracit von Pennsylvanien.

Dieser Anthracit kommt aus den Gruben von Pittville in Pennsylvanien in den Vereinigten Staaten. Man wendet ihn zu häuslichem Gebrauche an und selbst zur Feuerung von Kesseln. Er ist sehr gleichartig, hat einen glasartigen und muschligen Bruch, seine Kanten sind sehr scharf, die Spaltungsflächen sind irisirend und bieten das schönste Colorit dar.

Pulver	rein schwarz
Dichtigkeit	1,462.

0,964 gaben 0,045 ein wenig eisenhaltiger Asche.

0,402 gaben 0,088 Wasser und 1,315 Kohlensäure, woraus sich ergiebt:

Wasserstoff	2,43
Kohlenstoff	90,45
Sauerstoff und Stickstoff	3,45
Asche	4,67
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	2,55
Kohlenstoff	94,89
Sauerstoff und Stickstoff	2,56
	100,00.

Bei der Rothglühhitze verliert dieser Anthracit nur sehr wenig von seinem Glanze, seine Consistenz aber nimmt beträchtlich ab, er spaltet sich nach allen Richtungen und zerfällt nachher in der Hand in kleine Stücke.

5 Gr. gaben 4,50 Coak, woraus folgt:

Asche	4,7
Kohle	85,3
Flüchtige Substanzen	10,0
	100,0.

Anthracit von Mayenne.

In dem Departement von Mayenne werden mitten im Thonschiefer des Uebergangsgebirges zwei Arten von Anthracit gefunden, von denen die eine in fein schuppigen Massen sich unter den Fingern zerdrücken lässt und eine grauschwarze Farbe hat. Diese Art ist sehr unrein, enthält bis auf 25 Proc. Asche, was mich hinderte, sie zu analysiren. Die zweite Art ist viel reiner, sie besitzt den Glasglanz und muschligen Bruch des Anthracits von Pennsylvanien. Diese habe ich untersucht. Die analysirte Probe kam aus den Gruben von Baconnière. Sie bot an einigen Stellen kleine Partien mineralischer Kohle dar, in der sehr deutlich Holzfasern zu erkennen waren. Die Analyse wurde mit dem glasartigen Theile angestellt.

Pulver rein schwarz
Dichtigkeit 1,367.

0,960 gaben 0,009 etwas eisenhaltiger Asche.

0,300 gaben 0,106 Wasser und 0,998 Kohlensäure, woraus sich ergiebt:

Wasserstoff	3,92
Kohlenstoff	91,98
Sauerstoff und Stickstoff	3,16
Asche	0,94
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	3,96
Kohlenstoff	92,85
Sauerstoff und Stickstoff	3,19
	100,00.

5 Gr. gaben 4,55 Coak, woraus folgt:

Asche	0,9
Kohle	90,1
Flüchtige Substanzen	9,0
	100,0.

2) Oberes Stockwerk. Steinkohlengebirge.

Anthracit des Walliserlandes.

Diese Kohle bildet mehrere Schichten in dem untern Theile des Steinkohlengebirges im Walliserlande. Die analysirte Probe kommt aus den Kohlengruben der Herren Treachers und James, nahe bei Swansea. Seit einer Zeit wird sie mit Erfolg im Hohofen von Yniscedwin angewendet, sie muss jedoch zuvor einer besondern Vorbereitung unterworfen werden, sonst zerfällt sie zu leicht in kleine Stücken. Der Anthracit des Walliserlandes ist sehr gleichartig, sein Bruch ist glasig und muschlig.

Pulver	rein schwarz
Dichtigkeit	1,348.

1,142 gaben 0,018 vollkommen weisse Asche.

I. 0,369 gaben 0,110 Wasser und 1,236 Kohlensäure.

II. 0,287 gaben 0,087 Wasser und 0,960 Kohlensäure, woraus sich ergiebt:

	I.	II.	Mittel.
Wasserstoff	3,31	3,36	3,33
Kohlenstoff	92,62	92,49	92,56
Sauerstoff und Stickstoff	2,49	2,57	2,53
Asche	1,58	1,58	1,58
	100,00	100,00	100,00,

woraus sich nach Abzug der Asche ergiebt:

Wasserstoff	3,38
Kohlenstoff	94,05
Stickstoff und Sauerstoff	2,57
	100,00.

Der Anthracit von Wallis verändert sein Aussehen durch das Glühen nur sehr wenig.

5 Gr. liessen 4,57 Coak, woraus folgt:

Asche	1,6
Kohle	89,8
Flüchtige Substanzen	8,6
	100,00.

Anthracitische Steinkohle von Rolduc.

Diese Steinkohle findet sich in einem Steinkohlengebirge zu Rolduc nahe bei Aachen. Sie wird nur zum Kalkbrennen

gebraucht. Man kann sie als das Uebergangsglied von den Anthraciten zu den eigentlichen Steinkohlen betrachten. Sie bietet den glasigen Glanz der dichten Anthracite und das gewöhnliche blätterige Gefüge der Steinkohlen dar. Bei dem Glühen giebt sie eine kleine Menge von ölichter Substanz, sie verändert aber ihr Aussehen nur sehr wenig.

Pulver rein schwarz
Dichtigkeit 1,343.

1,779 gaben 0,040 Asche.

I. 0,2553 gaben 0,098 Wasser (die Kohlensäure ging verloren).

II. 0,2927 gaben 0,108 Wasser und 0,968 Kohlensäure, woraus sich ergiebt:

	I.	II.	Mittel.
Wasserstoff	4,26	4,10	4,18
Kohlenstoff		91,45	91,45
Sauerstoff und Stickstoff		2,20	2,12
Asche		2,25	2,25
		100,00	100,00,

und nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	4,28
Kohlenstoff	93,56
Sauerstoff und Stickstoff	2,16
	100,00.

5 Gr. gaben 4,47 Coak, woraus folgt:

Asche	2,3
Kohle	87,1
Flüchtige Substanzen	10,6
	100,0.

Steinkohle von Alais.

Diese Steinkohle kommt aus der Grube Rochebelle zu Alais, Departement du Gard, wo sie sich in einem Kohlensandsteine befindet. Sie besitzt einen unebenen, bläulich-schwarzen Bruch und einen ziemlich schwachen Glanz. Hier und da sieht man kleine Schwefelkiespartien darin. Ihr Coak ist metallisch glänzend, etwas aufgebläht, aber weit dichter als der der Schmiedekohlen (maréchales). Man unterscheidet darin oft noch die verschiedenen Bruchstücke.

Pulver	schwarzbraun
Dichtigkeit	1,322.

1,135 gaben 0,016 vollkommen weisser Asche.

0,298 gaben 0,130 Wasser und 0,962 Kohlensäure, woraus sich ergiebt:

Wasserstoff	4,85
Kohlenstoff	89,27
Sauerstoff und Stickstoff	4,47
Asche	1,41
	100,00,

und nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	4,92
Kohlenstoff	90,55
Sauerstoff und Stickstoff	4,53
	100,00.

5 Gr. gaben 3,90 Coak, woraus folgt:

Asche	1,4
Kohle	76,6
Flüchtige Substanzen	22,0
	100,0.

Die Steinkohle von Rochebelle gilt für sehr hart, d. h. schwer zu verbrennen, und für geeignet, eine sehr hohe Temperatur zu bewirken. Sie bietet einen vortrefflichen Coak für die Hohöfen dar.

Steinkohle von Lavaysse.

Diese Steinkohle kommt aus der Grube Lavaysse nahe bei Decazeville im Departement de l'Aveyron. Sie bildet ein sehr mächtiges Lager mitten im Kohlensandsteine und geht am Abhange zu Tage aus. Diese Steinkohle besitzt einen etwas muschligen Bruch, viel Glanz, aber vielmehr einen harzigen als fetten Glanz. Sie giebt einen aufgeblähten und leichten Coak. Sie soll sich wenig zur Bereitung des zum Hohofen bestimmten Coaks eignen, wahrscheinlich wegen der Leichtigkeit des Coaks; sie wird aber sehr geschätzt für Rostfeuer und Puddelöfen. Im rohen Zustande ist sie auch mit Erfolg im Hohofen angewendet worden.

Pulver	braun
Dichtigkeit	1,284.

1,500 gaben 0,079 sehr eisenhaltiger Asche.

0,299 gaben 0,142 Wasser und 0,888 Kohlensäure, woraus sich ergiebt:

Wasserstoff	5,27
Kohlenstoff	82,12
Sauerstoff und Stickstoff	7,48
Asche	5,13
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,56
Kohlenstoff	86,56
Sauerstoff und Stickstoff	7,88
	100,00.

5 Gr. gaben 3,00 Coak, woraus folgt:

Asche	5,1
Kohle	54,9
Flüchtige Substanzen	40,0
	100,0.

Steinkohle von Mons (flénu).

Diese Kohle zeigt sich in rhomboidischen Bruchstücken von merkwürdiger Regelmässigkeit, ihr Glanz ist mittelmässig, sie brennt mit einer langen Flamme und giebt einen leichten Coak. Sie nimmt den Mittelpunct des Steinkohlenbeckens von Mons ein und wird für die Kesselfeuerung und zur Fabrication des Gases gebraucht.

Pulver	braun
Dichtigkeit	1,276.

1,431 gaben 0,030 vollkommen weisse Asche.

0,2815 gaben 0,134 Wasser und 0,862 Kohlensäure. Daraus lässt sich ableiten:

Wasserstoff	5,29
Kohlenstoff	84,67
Sauerstoff und Stickstoff	7,94
Asche	2,10
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,40
Kohlenstoff	86,49
Sauerstoff und Stickstoff	8,11
	100,00.

Steinkohle von Mons (zweite Varietät).

Diese Varietät bietet nicht den rhomboidischen Blätterdurchgang so bestimmt und regelmässig wie die vorige dar. Ihre andern Charaktere sind völlig dieselben.

Pulver	braun
Dichtigkeit	1,292.

2,090 gaben 0,077 weisse Asche.

0,361 gaben 0,176 Wasser und 1,095 Kohlensäure, woraus folgt:

Wasserstoff	5,42
Kohlenstoff	83,87
Sauerstoff und Stickstoff	7,03
Asche	3,68
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,63
Kohlenstoff	87,07
Sauerstoff und Stickstoff	7,30
	100,00.

Steinkohle von Epinac.

Diess ist eine Steinkohle mit schieferigem, sehr glänzendem Bruche. Die Spalten sind mit Schwefelkies oder schwefelkiesigen Effloreseenzen angefüllt. Auch verliert sie ziemlich leicht ihre Consistenz an der Luft und zerfällt in Steinkohlenklein. Bei dem Glühen vermehrt sie ihr Volumen nicht merklich. Sie giebt einen metallisch glänzenden, zusammengebackenen Coak, in dem sich aber leicht die verschiedenen Stücken erkennen lassen, die zu seiner Bildung gedient haben.

Pulver	braun
Dichtigkeit	1,353

1,498 gaben 0,038 etwas eisenhaltiger Asche.

I. 0,3032 gaben 0,140 Wasser und 0,889 Kohlensäure.

II. 0,3005 gaben 0,137 Wasser und 0,882 Kohlensäure, woraus sich ergiebt:

	I.	II.	Mittel.
Wasserstoff	5,13	5,06	5,10
Kohlenstoff	81,07	81,16	81,12
Sauerstoff und Stickstoff	11,27	11,25	11,25
Asche	2,53	2,53	2,53
	100,00	100,00	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,23
Kohlenstoff	83,22
Sauerstoff und Stickstoff	11,55
	100,00.

5 Grammen gaben 3,18 Coak. Die Steinkohle von Epinac giebt also:

Asche	2,5
Kohle	61,1
Flüchtige Substanzen	36,4
	100,0.

Steinkohle von Blanzy.

Die analysirte Probe war von der bessern Sorte der Gruben von Blanzy. Diess ist eine Steinkohle, die einen breitblätterigen Bruch nach einer Richtung zeigt. Sie ist sehr glänzend, besitzt aber nicht den fetten Glanz der Schmiedekohlen. Sie hat wenig Consistenz und zwischen ihren Blättern findet sich oft Schwefelkies. Bei dem Glühen backen die Stükken ein wenig zusammen, bei dem geringsten Drucke aber trennen sie sich, behalten ihre Gestalt, blos die Winkel haben sich ein wenig abgerundet. Die Steinkohle von Blanzy ist eine leichte Kohle, brennt mit einer lebhaften Flamme, die aber nicht lange anhält. Es lässt sich kein Coak daraus machen, sie wird aber für die Kesselfeuerung geschätzt.

Pulver	braun
Dichtigkeit	1,362.

1,402 gaben 0,032 vollkommen weisse Asche.

I. 0,300 gaben 0,140 Wasser und 0,831 Kohlensäure.

II. 0,281 gaben 0,134 Wasser und 0,776 Kohlensäure.

Daraus ergiebt sich:

	I.	II.	Mittel.
Wasserstoff	5,18	5,29	5,23
Kohlenstoff	76,59	76,36	76,48
Sauerstoff und Stickstoff	15,95	16,07	16,01
Asche	2,28	2,28	2,28
	100,00	100,00	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,35
Kohlenstoff	78,26
Sauerstoff und Stickstoff	16,39
	100,00.

5 Gr. gaben 2,90 Coak. Hieraus folgt:

Asche	2,3
Kohle	55,7
Flüchtige Substanzen	42,0
	100,0.

Kennelkohle von Lancashire.

Dieses Brennmaterial kommt aus den Gruben von Vigan in Lancashire, es wird in einem Kohlensandsteine gebaut. Es ist eine schwarzbraune Steinkohle, ohne Glanz, besitzt einen dichten und splittrigen Bruch mit sehr scharfen Kanten. Sie zerbricht leicht, lässt sich mit dem Messer schneiden und auf der Drechselbank bearbeiten, auch werden in England Schmucksachen daraus gemacht. In dieser Beziehung steht sie aber dem Gagat bei weitem nach, der weit mehr Glanz darbietet. Die Kennelkohle lässt sich an der Flamme einer Kerze anzünden und brennt einige Zeit fort, nachdem die brennende Kerze weggenommen worden ist.

Pulver	schwarzbraun
Dichtigkeit	1,317.

0,918 gaben 0,022 einer merklich weissen Asche.

I. 0,362 gaben 0,192 Wasser und 1,100 Kohlensäure.

II. 0,335 gaben 0,167 Wasser und 1,019 Kohlensäure.

Hieraus ergiebt sich:

	I.	II.	Mittel.
Wasserstoff	5,89	5,54	5,71
Kohlenstoff	84,02	84,11	84,07
Sauerstoff und Stickstoff	7,69	7,95	7,82
Asche	2,40	2,40	2,40
	100,00	100,00	100,00.

Richardson hat die Kennelkohle von Vigan gleichfalls analysirt und als mittlere Zusammensetzung folgende Zahlen gefunden:

Wasserstoff	5,66
Kohlenstoff	83,73
Sauerstoff und Stickstoff	8,04
Asche	2,55
	100,00.

Diess stimmt genau mit den vorhergehenden Resultaten überein. Wird die Zusammensetzung der Kennelkohle nach Abzug der Asche berechnet, so findet man:

Wasserstoff	5,85
Kohlenstoff	85,81
Sauerstoff und Stickstoff	8,34
	100,00.

Die Kennelkohle von Lancashire giebt einen grauen, metallisch silberglänzenden Coak. Dieser ist nur gesintert, die Bruchstücke behalten merklich ihre Gestalt, sie backen aber an einander. 5 Gr. gaben 2,95 Coak. Man hat also:

Asche	2,6
Kohle	56,4
Flüchtige Substanzen	41,0
	100,0.

Steinkohle von Commentry.

Diese Steinkohle kommt aus den Gruben von Commentry im Departement Allier. Diess ist eine wirkliche Kennelkohle, ihr Bruch ist muschlig und äusserst glänzend, sie brennt mit einer lebhaften und russigen Flamme. Diese Steinkohle ist weit glänzender als die Kennelkohle von Lancashire, sie ist auch viel härter und lässt sich nicht schneiden. Diese Steinkohle von Commentry giebt einen grauen, fast weissen metallischen Coak, der sehr glänzend und blos gesintert ist.

Pulver schwarzbraun
Dichtigkeit 1,319.

1,248 gaben 0,003 vollkommen weisse Asche.

I. 0,300 gaben 0,143 Wasser und 0,898 Kohlensäure.

II. 0,298 gaben 0,142 Wasser und 0,891 Kohlensäure.

Hieraus lässt sich ableiten:

	I.	II.	Mittel.
Wasserstoff	5,29	5,29	5,29
Kohlenstoff	82,76	82,67	82,72
Sauerstoff und Stickstoff	11,71	11,80	11,75
Asche	0,24	0,24	0,24
	100,00	100,00	100,00,

und nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,30
Kohlenstoff	82,92
Sauerstoff und Stickstoff	11,78
	100,00.

5 Gr. gaben 3,17 Coak, woraus folgt:

Asche	0,2
Kohle	63,2
Flüchtige Substanzen	36,6
	100,0.

Hauptsächlichste Steinkohlenvarietäten des Beckens von Rive-de-Gier.

Ich werde hier die Analysen der hauptsächlichsten Steinkohlenvarietäten des Beckens von Rive-de-Gier vereinigen, weil man so besser beurtheilen kann, wie die kleinsten Abweichungen in den Eigenschaften der Steinkohlen eines und desselben Bassins durch ziemlich bedeutende Verschiedenheiten in ihrer Zusammensetzung angekündigt werden. Die untersuchten Proben wurden mit der grössten Sorgfalt von Herrn Chatelus, Bergingenieur zu Rive-de-Gier, ausgewählt, der mir zugleich das Hauptsächlichste in Betreff des Vorkommens und der Anwendung dieser Brennmaterialien gemeldet hat.

Das Bassin von Rive-de-Gier enthält mehrere Steinkohlenlager, die, wenn man von unten nach oben geht, folgendermaassen auf einander folgen:

1) Mine bourrue, von ungefähr 1,25 Meter mittlerer Mächtigkeit.

2) Dernière mine, die nur 1 bis 2 Decimeter in mittlerer Dicke hat. Sie befindet sich in einer veränderlichen Entfernung von 5 bis 12 Meter über der vorhergehenden.

3) Petite bourrue, 3 oder 4 Meter über Dernière mine; sie hat nur einige Centimeter Dicke.

4) Deux bâtardes. Diess sind zwei durch eine Sandsteinbank von ungefähr 1 Meter Dicke abgesonderte Lager. Das erste hat von 1 bis 1,50 Meter Mächtigkeit, das zweite von 1,50 bis 2 Meter. Diese Lager befinden sich ungefähr 15 Meter über Petite bourrue.

5) Ungefähr 15 Meter über Deux bâtardes findet sich ein Lager von ungefähr 2 Decimeter Dicke, welches Seconde petite mine oder Seconde mine de la découverte heisst.

6) 8 Meter darüber befindet sich noch eine kleine Ader von der nämlichen Dicke wie die vorhergehende Schicht.

7) Grande masse, ungefähr 35 Meter über der vorhergehenden Schicht. Diess ist das hauptsächlichste Lager von Rive-de-Gier. Es ist durch eine Schicht von feinkörnigem Sandstein, welche die Bergleute Nerf blanc nennen und die ungefähr 3 Meter Dicke hat, in zwei Theile getheilt. Der untere Theil von Grande masse hat 3 bis 4 Meter Dicke und heisst Raffaud oder Raffort. Die obere Bank, Maréchal genannt, hat 3 bis 4½ Meter mittlerer Mächtigkeit. In dem untersten Theile von Raffort findet man zuweilen eine Bank von veränderlicher Dicke, die durch einen Fuss Sandstein abgesondert ist.

8) Endlich 32 Meter über Grande masse ist ein kleines Lager von 0,30 bis 1 Meter Mächtigkeit; es heisst Mine de la découverte.

Von allen diesen Lagern werden blos drei gebaut, und zwar Grande masse, Deux bâtardes und Mine bourrue; diese letzten Lager werden noch nicht überall abgebaut. Der District von Rive-de-Gier enthält eine sehr grosse Anzahl Baue. Ich untersuchte Steinkohlen, die aus vier von ihnen kamen.

1) Bau von Grand'-Croix.

Die Steinkohlen von Grand'-Croix backen besser und eignen sich mehr zur Schmiedearbeit als die andern Steinkohlen von Rive-de-Gier. Ihr Klein ist sehr zur Fabrication des Coaks gesucht.

Man baut daselbst: Raffaud, Maréchal } Grande masse. Bâtardes.

Grande masse bietet daselbst eine Dicke von 10 bis 12 Meter dar und fällt ungefähr 20 bis 25° nach Westen. Die Bâtardes haben ungefähr 4 Meter Mächtigkeit.

Steinkohle des Lagers Maréchal.

Diese Steinkohle ist von einer vortrefflichen Eigenschaft, sehr backend. Sie zertheilt sich in ziemlich rechtwinklige Bruchstücke, zeigt aber niemals flache Blätter. Sie hat ein schönes schwarzes Aussehen, ihr Glanz ist fett und sehr lebhaft, sie giebt einen sehr aufgeblähten Coak.

Pulver	braun
Dichtigkeit	1,298.

1,687 gaben 0,030 sehr ocherartiger Asche.

I. 0,326 gaben 0,153 Wasser und 1,034 Kohlensäure.

II. 0,423 gaben 0,193 Wasser und 1,334 Kohlensäure.

Daraus lässt sich ableiten:

	I.	II.	Mittel.
Wasserstoff	5,21	5,07	5,14
Kohlenstoff	87,70	87,20	87,45
Sauerstoff und Stickstoff	5,31	5,95	5,63
Asche	1,78	1,78	1,78
	100,00	100,90	100,00,

und nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,23
Kohlenstoff	89,04
Sauerstoff	5,73
	100,00.

5 Gr. gaben 3,45 Coak, woraus folgt:

Asche	1,8
Kohle	67,2
Flüchtige Substanzen	31,0
	100,0.

Steinkohle von Raffaud.

Diese Steinkohle unterscheidet sich von der vorhergehenden dadurch, dass ihr Bruch schiefriger ist. Sie scheint auch nicht so gleichartig wie die vorige zu sein. Es finden sich darin hier und da glänzendere Aederchen. Sie giebt einen aufgeblähten Coak, aber nicht so sehr wie der der vorigen ist. Die Steinkohle aus Raffaud gilt für härter als die aus Maréchal.

Pulver	braun
Dichtigkeit	1,302.

1,459 gaben 0,021 weisser Asche.

I. 0,307 gaben 0,138 Wasser und 0,972 Kohlensäure.

II. 0,303 gaben 0,129 Wasser und 0,965 Kohlensäure, woraus folgt:

	I.	II.	Mittel.
Wasserstoff	4,99	4,73	4,86
Kohlenstoff	87,55	88,03	87,79
Sauerstoff und Stickstoff	6,02	5,80	5,91
Asche	1,44	1,44	1,44
	100,00	100,00	100,00,

und nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	4,93
Kohlenstoff	89,07
Sauerstoff und Stickstoff	6,00
	100,00.

5 Gr. gaben 3,51 Coak, woraus folgt:

Asche	1,4
Kohle	68,8
Flüchtige Substanzen	29,8
	100,0.

2) Bau Corbeyre.

Steinkohle der Bâtardes, Puits-Henry.

Diese Steinkohle nähert sich im Aussehen der aus Rassaud von Grand'-Croix. Sie hält, wie man annimmt, die Mitte zwischen den harten und trockenen Steinkohlen von Rive-de-Gier und den Schmiedekohlen von Grand'-Croix.

Die analysirte Probe kommt von den Bâtardes, die nur erst seit sehr kurzer Zeit abgebaut werden.

Pulver	braun
Dichtigkeit	1,315.

1,452 gaben 0,043 einer fast farblosen Asche.

I. 0,300 gaben 0,134 Wasser und 0,953 Kohlensäure.

II. 0,298 gaben 0,130 Wasser und 0,947 Kohlensäure.

Daraus lässt sich ableiten:

	I.	II.	Mittel.
Wasserstoff	4,96	4,84	4,90
Kohlenstoff	87,84	87,87	87,85
Sauerstoff und Stickstoff	4,24	4,33	4,29
Asche	2,96	2,96	2,96
	100,00	100,00	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,05
Kohlenstoff	90,53
Sauerstoff und Stickstoff	4,42
	100,00.

5 Gr. gaben 3,85 Asche, woraus folgt:

Asche	3
Kohle	74
Flüchtige Substanzen	23
	100.

Es ist einleuchtend, dass, wenn die Steinkohle aus Puits-Henry trockener ist als die Steinkohlen von Grand'-Croix, diess davon abhängt, dass der Kohlenstoff auf eine bedeutende Weise zugenommen hat. Die Steinkohle wird dann anthracitartig.

3) Bau du Cimetière, Concession von Combes und Egarande.

Diese Steinkohlen werden zu Rive-de-Gier für nicht sehr zum Schmieden geeignet gehalten, für die Kesselfeuerung aber und den häuslichen Gebrauch sind sie sehr gesucht. Die Dampfschiffe auf der Rhône und Saône brauchen keine andern.

Steinkohle von Bourrue.

Diese Steinkohle hat einen bei weitem nicht so lebhaften und so fetten Glanz wie die vorigen. Ihr schieferiges Gefüge ist weit deutlicher. Sie giebt einen aufgeblähten Coak, der aber nicht so glänzend wie der der vorigen Steinkohlen ist.

Pulver	braun
Dichtigkeit	1,288.

1,259 gaben 0,045 fast farblose Asche.

I. 0,299 gaben 0,145 Wasser und 0,885 Kohlensäure.

II. 0,300 gaben 0,139 Wasser und 0,892 Kohlensäure, woraus sich ergiebt:

	I.	II.	Mittel.
Wasserstoff	5,39	5,15	5,27
Kohlenstoff	81,85	82,22	82,04
Sauerstoff und Stickstoff	9,19	9,06	9,12
Asche	3,57	3,57	3,57
	100,00	100,00	1,00,00,

und nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,46
Kohlenstoff	85,08
Sauerstoff und Stickstoff	9,46
	100,00.

5 Gr. gaben 3,60 Coak, woraus folgt:

Asche	3,6
Kohle	68,4
Flüchtige Substanzen	28,0
	100,0.

Steinkohle aus Seconde bâtarde.

Diese Steinkohle ist der vorigen ähnlich, ihr Gefüge ist schieferig, mit sehr grossen Blättern nach einer Richtung; sie giebt einen Coak, ähnlich dem der vorigen.

Pulver	braun
Dichtigkeit	1,294.

1,172 gaben 0,035 Asche.

0,295 gaben 0,149 Wasser und 0,905 Kohlensäure, woraus folgt:

Wasserstoff	5,61
Kohlenstoff	84,83
Sauerstoff und Stickstoff	6,57
Asche	2,99
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,77
Kohlenstoff	87,45
Sauerstoff und Stickstoff	6,78
	100,00.

5 Gr. gaben 3,60 Coak, woraus folgt:

Asche	3,6
Kohle	67,0
Flüchtige Substanzen	30,0
	100,0.

4) Bau von Couzon.

Zwischen der Concession von Combes Egarande und der von Couzon erleiden die Lagen eine beträchtliche Veränderung, wodurch die Natur der Steinkohle und selbst das Aussehen der Lagen sehr verändert wird. Die grosse Masse von Couzon wird nicht durch den Nerf blanc wie in den andern Theilen des Beckens getrennt und ihre Qualität ist verändert. Die Bâtardes sind weit regelmässiger, als es in dem übrigen Theile

des Beckens der Fall ist, und man glaubt, dass ihre Kohle von besserer Qualität sei.

Steinkohle aus den Bâtardes.

Diese Steinkohle ist der vorigen ähnlich, das schieferige Gefüge ist blos deutlicher, der Glanz ist auch lebhafter, sie giebt einen aufgeblähten Coak, ähnlich dem der Steinkohlen von Cimetière.

Pulver	braun
Dichtigkeit	1,298.

1,320 gaben 0,036 weisse Asche.

0,294 gaben 0,148 Wasser und 0,878 Kohlensäure.

Daraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung der Steinkohle:

Wasserstoff	5,59
Kohlenstoff	82,58
Sauerstoff und Stickstoff	9,11
Asche	2,72
	100,00,

und nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,75
Kohlenstoff	84,89
Sauerstoff und Stickstoff	9,36
	100,00.

5 Gr. gaben 3,28 Coak, woraus folgt:

Asche	2,7
Kohle	62,8
Flüchtige Substanzen	34,5
	100,0.

Steinkohle der Grande masse.

Die Steinkohle der Grande masse sieht in Couzon ganz anders als in Grand'-Croix aus. Sie hat sehr wenig Glanz, ihr Bruch ist uneben, aber ganz und gar nicht schieferig. Ihr Coak ist aufgebläht, aber weit weniger als der von Grand'-Croix, denn es lassen sich noch die verschiedenen, der Verkohlung unterworfenen Bruchstücke unterscheiden.

Pulver	schwarzbraun
Dichtigkeit	1,311.

1,276 gaben 0,069 einer etwas eisenhaltigen Asche.

I. 0,2992 gaben 0,130 Wasser und 0,886 Kohlensäure.
II. 0,2845 gaben 0,133 Wasser und 0,839 Kohlensäure.
III. 0,299 gaben 0,139 Wasser, woraus folgt:

	I.	II.	III.	Mittel.
Wasserstoff	4,83	4,96	5,17	4,99
Kohlenstoff	81,88	81,54	—	81,71
Sauerstoff u. Stickstoff	7,97	8,18	—	7,98
Asche	5,32	5,32	—	5,32
	100,00	100,00	—	100,00,

und nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,27
Kohlenstoff	86,30
Sauerstoff und Stickstoff	8,43
	100,00.

5 Gr. gaben 3,37 Coak, woraus sich ergiebt:

Asche	5,3
Kohle	62,1
Flüchtige Substanzen	32,6
	100,0.

Die Resultate der Analyse der Steinkohlen von Rive-de-Gier fasse ich in einer einzigen Tabelle zusammen.

Bezeichnung des Brennmaterials.	Nach Abzug der Asche. Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff u. Stickstoff.	Coak.	
Steinkohle von Grand'-Croix	Maréchale	89,04	5,23	5,73	sehr aufgebläht	68,5
	Raffaud	89,07	4,93	6,00	sehr aufgebläht	69,8
Steinkohle von Puits-Henry.	Bâtardes.	90,53	5,05	4,42	aufgebläht	76,3
Steinkohlen von Cimetière	Bourrue	85,08	5,46	9,46	aufgebläht	70,9
	Bâtarde	87,45	5,77	6,78	aufgebläht	69,1
Steinkohlen von Couzon	Bâtarde	84,89	5,75	9,36	aufgebläht	64,6
	Grande masse	86,30	5,27	8,43	aufgebläht	65,6

In den Steinkohlen von Rive-de-Gier lassen sich drei Hauptsorten hinsichtlich ihrer Anwendung in den Gewerben unterscheiden:

1) Die Schmiedekohlen (houilles maréchales), ausgezeichnet für den Schmiedegebrauch, geben einen sehr aufgeblähten Coak. Diess sind die Steinkohlen von Grand'-Croix. Die

Steinkohle von Maréchal besitzt diese Eigenschaften im höchsten Grade, die von Raffaud ist schon härter. In dieser hat, wie man bemerken wird, der Wasserstoff beträchtlich abgenommen.

2) Die harten Schmiedekohlen, das sind die Steinkohlen von Puits-Henry. Diese Steinkohle wird etwas anthracitisch und es nimmt bei ihr der Kohlenstoff bedeutend zu.

3) Die Steinkohlen mit langer Flamme, die sich weniger zum Schmieden eignen, aber für Rostfeuerung und den häuslichen Gebrauch sehr gesucht werden. Diese Steinkohlen gleichen hinsichtlich ihrer Eigenschaften sehr dem Flénu von Mons, neben den sie sich vermöge ihrer Zusammensetzung reihen. Die Steinkohlen von Couzon und Cimetière gehören in diese Classe. Bei ihnen hat der Wasserstoff und Sauerstoff bedeutend zugenommen, dagegen der Kohlenstoff eben so sehr abgenommen.

Die vorhergehenden Analysen zeigen, dass die Zusammensetzung der Steinkohlen des Kohlengebirges innerhalb ziemlich ausgedehnter Grenzen verschieden ist, dass sie aber ziemlich constant bleibt, oder dass sie zum wenigsten nur innerhalb sehr enggeschlossener Grenzen bei Steinkohlen von derselben Qualität verschieden ist. Diess lässt sich leicht aus der weiter unten folgenden Tabelle ersehen.

Nach ihrer Anwendung in den Gewerben lassen sich die Steinkohlen in fünf Gattungen eintheilen.

1) *Die Anthracite.* Diese Steinkohlen ändern bei dem Glühen ihr Aussehen nur sehr wenig, ihre Bruchstücke behalten ihre scharfen Kanten und sie backen keineswegs an einander. Ihr Pulver ist ganz schwarz oder schwarzgrau; sie brennen sehr schwer, auch werden sie bis jetzt in Europa nur zum Brennen der Backsteine und des Kalkes angewendet. Dagegen werden sie jetzt in den Vereinigten Staaten in ungeheurer Menge zum häuslichen Gebrauche angewendet, und selbst zur Kesselfeuerung, und im Walliserlande wird der Anthracit mit Erfolg im Hohofen gebraucht. Es ist demnach wahrscheinlich, dass der Anthracit bei den metallurgischen Operationen bald wieder den Rang einnehmen wird, der ihm gebührt, wegen der grossen Menge Wärmestoff, den er bei gleichem Volumen zu geben im Stande ist. Von dem härtesten Anthracit

finden Uebergänge zu den bituminösen Steinkohlen statt. Die anthracitische Steinkohle von Rolduc kann als der Uebergang betrachtet werden; sie enthält schon eine beträchtliche Menge Wasserstoff und giebt bei der Destillation eine gewisse Menge Bitumen.

2) *Die fetten und festen oder harten Steinkohlen.* Diese Steinkohlen geben einen aufgeblähten metallisch glänzenden Coak, der aber weniger aufgebläht und schwerer ist als der der Schmiedekohlen. Sie werden am meisten zu den metallurgischen Operationen gesucht, die ein anhaltendes und lebhaftes Feuer verlangen, und sie geben den besten Coak für die Hohöfen. Diese Steinkohlen unterscheiden sich von den Schmiedekohlen durch einen grössern Gehalt an Kohlenstoff; ihr Pulver ist schwarzbraun.

3) *Die fetten Schmiedekohlen.* Diese Steinkohlen geben einen metallisch glänzenden sehr aufgeblähten Coak. Es sind die besten zum Schmieden. Sie haben eine schöne schwarze Farbe und besitzen einen eigenthümlichen fetten Glanz; ihr Pulver ist braun. Am öftersten sind sie zerbrechlich und sie trennen sich in rechtwinklige Bruchstücke. Als Muster dieser Gattung führe ich die von mir analysirten zwei Steinkohlensorten von Grand'-Croix und die von Richardson analysirte Backkohle von Newcastle an.

4) *Die fetten Steinkohlen mit langer Flamme.* Diese Steinkohlen geben gewöhnlich noch einen aufgeblähten, metallisch glänzenden Coak, der aber weniger aufgebläht als der der Schmiedekohlen ist. Oft erkennt man noch darin die verschiedenen, zur Verkohlung angewandten Bruchstücke von Steinkohlen, sie backen aber sehr fest an einander. Diese Steinkohlen werden sehr gesucht zur Rostfeuerung, wenn ein lebhaftes Feuer gegeben werden muss, wie bei dem Puddeln. Auch für den Hausgebrauch passen sie sehr gut, und man zieht sie zur Bereitung des Beleuchtungsgases vor. Sie geben oft für den Hohofen einen guten Coak, aber immer in ziemlich geringer Menge. Als Typus dieser Gattung führe ich den Flénu von Mons an. Die Kennelkohle von Lancashire gehört auch hierher, wegen ihrer Zusammensetzung und der Producte, die sie bei der Verkohlung giebt. Das Pulver dieser Steinkohlensorte ist braun wie das der Schmiedekohlen.

5) *Die trockenen Kohlen mit langer Flamme.* Diese Steinkohlen geben einen metallisch glänzenden, kaum gesinterten Coak, oft hängen selbst die verschiedenen Bruchstücke nur sehr schwach an einander. Sie taugen noch für die Kesselfeuerung, sie brennen mit einer langen Flamme, die aber ziemlich schnell vergeht, und sie sind im Stande, eine so starke Hitze zu geben wie die Steinkohlen der vorigen Classe. Die Farbe des Pulvers ist dieselbe wie die der vorigen Varietäten.

Uebrigens ist nicht nöthig zu sagen, dass zwischen diesen verschiedenen Gattungen keine bestimmten Grenzen bestehen, im Gegentheil findet ein unmerklicher Uebergang von der einen zur andern statt.

Folgende Tabelle enthält alle Elementaranalysen der Brennmaterialien des Kohlengebirges zusammengenommen.

Bezeichnung der Brennmaterialien.	Ort, wo sie herkommen.	Beschaffenheit des Coaks.	Dichtigkeit.	Zusammensetzung.				Nach Abzug der Asche.				1000 At. Kohlenstoff sind verbunden mit Atomen	
				Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff u. Stickstoff.	Asche.	Coak, bei dem Glühen erhalten.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff u. Stickstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
I. Anthracite.	Pennsylvanien	pulverig	1,462	90,45	2,43	2,55	4,67	89,5	94,89	2,55	2,56	329	20
	Walliserland	desgleichen	1,348	92,56	3,33	2,43	1,58	91,3	94,05	3,38	2,57	440	21
	Mayenne	desgleichen	1,367	91,98	3,92	3,16	0,94	90,9	92,85	3,96	3,19	522	26
	Rolduc	desgleichen	1,343	91,45	4,18	2,12	2,25	89,1	93,56	4,28	2,16	560	17
II. Fette u. harte Steinkohlen.	Alais (Rochebelle)	aufgebläht	1,322	89,27	4,85	4,47	1,41	77,7	90,55	4,92	4,53	666	38
	Rive-de-Gier (P. Henry)	desgleichen	1,315	87,85	4,90	4,29	2,96	76,3	90,53	5,05	4,42	684	37
III. Fette Schmiedekohlen.	Rive-de-Gier 1.	sehr aufgebl.	1,268	87,45	5,14	5,63	1,78	68,5	89,04	5,23	5,73	719	49
	(Grand'-Croix) 2.	desgleichen	1,302	87,79	4,86	5,91	1,44	69,8	89,07	4,93	6,00	678	51
	Newcastle (Richardson)	desgleichen	1,280	87,95	5,24	5,41	1,40	—	89,19	5,31	5,50	729	47
IV. Fette Steinkohlen mit langer Flamme.	Flénu von Mons 1.	aufgebläht	1,276	84,67	5,29	7,94	2,10	—	86,49	5,40	8,11	765	72
	2.	—	1,292	88,87	5,42	7,03	3,68	—	87,07	5,63	7,30	782	64
	Rive-de-Gier Cimetière 1.	—	1,288	82,04	5,27	9,12	3,57	70,9	85,08	5,46	9,46	786	85
	Cimetière 2.	—	1,294	84,83	5,61	6,57	2,99	69,1	87,45	5,77	6,78	808	59
	Couzon 1.	—	1,298	82,58	5,59	9,11	2,72	64,6	84,89	5,75	9,36	890	84
	Couzon 2.	—	1,311	81,71	4,99	7,98	5,32	65,6	86,30	5,27	8,43	748	75
	Lavaysse	—	1,284	82,12	5,27	7,48	5,13	57,9	86,56	5,56	7,88	787	70
	Lancashire (Kennelkohle)	—	1,317	83,75	5,66	8,04	2,55	57,9	85,81	5,85	8,34	834	74
	Epinac	—	1,353	81,12	5,10	11,25	2,53	62,5	83,22	5,23	11,55	769	106
	Commentry	—	1,310	82,72	5,29	11,75	0,24	63,4	82,92	5,30	11,78	783	117
V. Trockne Steinkohlen mit langer Flamme.	Blanzy	gesintert	1,162	76,48	5,23	16,01	2,28	57,0	78,26	5,35	16,39	837	160

BOOK B

TIGH

BOUND

HTLY

Die zwei letzten Columnen der Tabellen zeigen, wie bei jeder dieser Arten von Brennmaterialien die Anzahl der Atome Wasserstoff und Sauerstoff für die nämliche Anzahl Atome Kohlenstoff verschieden ist.

Gehen wir von der dritten Art, der der fetten Schmiedekohlen, aus und gehen von dieser zur zweiten zurück, der der fetten und festen Steinkohlen, so finden wir, dass der Wasserstoff merklich constant geblieben ist oder sich zum wenigsten nur sehr wenig vermindert hat, dass sich dagegen der Sauerstoff auf eine beträchtliche Weise vermindert hat und durch den Kohlenstoff ersetzt wird.

Gehen wir von der zweiten zur ersten über, der der anthracitartigen Steinkohlen, so bemerken wir, dass der Wasserstoff und der Sauerstoff beide abnehmen und dass der Kohlenstoff in demselben Verhältnisse zunimmt.

Geht man von Schmiedekohlen zur vierten Art über, der der fetten Steinkohlen mit langer Flamme, so bemerken wir, dass der Sauerstoff beträchtlich im Verhältniss zum Wasserstoff zunimmt und dass der Wasserstoff gleichfalls etwas zugenommen hat; aber die durch die vorletzte Columne angezeigte Vermehrung der Anzahl von Wasserstoffatomen hängt grösstentheils von der Verminderung des Kohlenstoffes ab.

Endlich hat bei der fünften Art, der der trocknen Steinkohlen mit langer Flamme, der Sauerstoff noch beträchtlich zugenommen und eine entsprechende Menge Kohlenstoff ersetzt.

Es ergiebt sich hieraus, dass die fetten Steinkohlen auf zweierlei Arten trocken werden können, entweder indem sie zur Glanzkohle übergehen (in diesem Falle wird der Wasserstoff und Sauerstoff durch Kohlenstoff ersetzt), oder indem sie sich den Brennmaterialien neuerer Bildung (den Braunkohlen) nähern; in diesem Falle wird der Kohlenstoff durch den Sauerstoff ersetzt und das Verhältniss des letztern zum Wasserstoff steigt alsdann.

(Schluss folgt.)

XIII.

Ueber den Harnzucker.

Von

O. Linné Erdmann und C. G. Lehmann.

Die von Calloud entdeckte Verbindung des Krümelzukkers mit Kochsalz lässt sich mit keiner Zuckerart so leicht frei von überschüssigem Kochsalz und in so ausgezeichneten Krystallen darstellen als mit dem Harnzucker. Da der Diabetes mellitus zu den hier nicht ganz selten vorkommenden Krankheiten gehört, war es uns möglich, die Verbindung in ziemlich bedeutenden Mengen darzustellen und Krystalle derselben bis zu ½ Zoll im Durchmesser zu erhalten, deren Form ganz mit den von Marx *) und Brunner **) gegebenen Beschreibungen der Krystalle von Trauben- und Stärkzucker-Kochsalz übereinstimmte. Dagegen zeigten diese Krystalle eine etwas andere chemische Zusammensetzung als die von Brunner a. a. O. für die Verbindung von Stärkzucker mit Kochsalz angegebene ist. Abgesehen von dem Wassergehalte, welchen wir in den Krystallen fanden, gab uns die Untersuchung derselben genau das Resultat, welches Berzelius in seinem neuesten Jahresberichte ***) als das Wahrscheinlichste aus Brunner's Versuchen ableitet, und diess veranlasst uns zur vorläufigen Mittheilung der folgenden Notiz. Durch weitere Versuche über sämmtliche Arten des Krümelzuckers werden wir die Frage zu beantworten suchen, ob die Verschiedenheiten zwischen den von Brunner und uns erhaltenen Resultaten wirklich in einer Verschiedenheit des Harnzuckers von den übrigen Arten des Krümelzuckers ihren Grund haben.

Die Krystalle des Harnzucker-Kochsalzes sind wasserhaltig. Lässt man dieselben längere Zeit im Vacuo über Schwefelsäure liegen, so werden sie undurchsichtig und zerfallen endlich zu einem weissen Pulver. Das Zerfallen ganzer Krystalle erfolgt indessen sehr langsam und bei gewöhnlicher Temperatur erst nach mehreren Monaten. Im gepulverten Zustande lässt sich die Verbindung ziemlich leicht im luftleeren Raume

*) Schweigg. Journ. 52. 475.
**) Pogg. Annal. 34. 329.
***) 16. Jahrg. p. 213 d. deutschen Uebersetzung.

über Schwefelsäure entwässern. Noch leichter geschieht diess, wenn man das Pulver einem 100° warmen Luftstrome im Liebig'schen Trockenapparate aussetzt.

Im luftleeren Raume über Schwefelsäure verloren:

0,863 Grm. — 0,039 Grm. = 4,519 p. C.
0,555 Grm. — 0,024 Grm. = 4,324 p. C.
0,105 Grm. — 0,048 Grm. = 4,344 p. C.
0,855 Grm. — 0,078 Grm. = 4,205 p. C.

Im Liebig'schen Trockenapparate verloren bei 100°:

2,868 Grm. — 0,124 Grm. = 4,324 p. C.
1,675 Grm. — 0,071 Grm. = 4,239 p. C.
2,514 Grm. — 0,114 Grm. = 4,534 p. C.
2,588 Grm. — 0,109 Grm. = 4,212 p. C.

Das Mittel dieser Versuche giebt 4,337 p. C. Wasser. Diese Menge entspricht ziemlich genau 2 Atomen, wonach der Wassergehalt 4,081 p. C. betragen müsste. Der Ueberschuss, welchen die Versuche gaben, ist leicht erklärlich, da es nicht möglich war, die Substanz vor der Entwässerung von dem mechanisch anhängenden Wasser vollkommen zu befreien.

Zur Bestimmung des Kochsalzes wurde die Verbindung in einem offenen Platinschälchen verbrannt, was eine sehr anhaltende Hitze erforderte.

0,820 Gr.	hinterliessen	0,115 Gr.	Kochsalz	= 13,658 p. C.
1,617 Gr.	„	0,211 Gr.	„	= 13,084 p. C.
2,190 Gr.	„	0,297 Gr.	„	= 13,561 p. C.
1,218 Gr.	„	0,164 Gr.	„	= 13,464 p. C.
1,456 Gr.	„	0,191 Gr.	„	= 13,118 p. C.

Das Mittel dieser Zahlen giebt 13,337 p. C. Kochsalz. Da indessen die einzelnen Versuche nicht genau unter einander übereinstimmten, was theils eine Folge unvollständiger Verbrennung, theils der Verflüchtigung von etwas Chlornatrium zu sein scheint, so wurde ferner versucht, das Kochsalz als Chlorsilber, durch Fällung der angesäuerten Lösung der Verbindung mit salpetersaurem, zum Theil auch mit schwefelsaurem Silberoxyd, zu bestimmen. Diess gelingt sehr gut, und man hat nicht nöthig, die von Brunner angewandte umständlichere Methode anzuwenden.

1,118 Gr.	gaben	0,365	Chlorsilber	= 0,149 = 13,327	p. C. Kochsalz
3,464 Gr.	„	1,132	„	= 0,462 = 13,337	p. C. „
9,330 Gr.	„	3,057	„	= 1,241 = 13,333	p. C. „

Hieraus ergiebt sich im Mittel 13,332 p. C. Chlornatrium für die wasserhaltige und 13,936 p. C. für die wasserfreie Verbindung. Betrachtet man die wasserfreie Verbindung als aus einem Atom von jedem der beiden Bestandtheile zusammengesetzt, so ist das Atomgewicht des Harnzuckers 4530,1.

Um die Zusammensetzung des letztern zu bestimmen, wurde die Kochsalzverbindung im Liebig'schen Apparate mit Kupferoxyd verbrannt.

1) 0,567 Grm. wasserfreies Harnzucker-Kochsalz = 0,488 Harnzucker gaben 0,298 Wasser = 0,0329 Wasserstoff und 0, 720 Kohlensäure = 0,199 Kohlenstoff.

2) 1,192 Grm. = 1,026 Harnzucker gaben 0,627 Wasser = 0,0695 Wasserstoff und 1,491 Kohlensäure = 0,4121 Kohlenstoff.

Diess giebt in 100 Theilen:

	Versuch 1.	Versuch 2.	Mittel.		Berechnung.
Kohlenstoff	40,758	40,155	40,456 =	C_{24}	40,45
Wasserstoff	6,742	6,774	6,758 =	H_{48}	6,61
Sauerstoff	52,500	53,071	52,786 =	O_{24}	52,94.

Die Verbindung des Zuckers mit Kochsalz ist demnach:

$$C_{24}\ H_{48}\ O_{24} + Na\ Cl + 2\dot{H}$$

oder $$2(C_{12}\ H_{24}\ O_{12}) + Na\ Cl + 2\dot{H}$$

d. i. Harnzucker, in welchem 2 Atome Wasser durch 1 Atom Chlornatrium ersetzt sind, und sie muss in 100 Th. enthalten:

Harnzucker	82,612
Wasser	4,081
Kochsalz	13,307
	100,000.

XIV.

Ueber die Destillationsproducte des Caoutschouk.

Von

A. Bouchardat.

(Journal de Pharmacie, No. IX. Sept. 1837.)

Beale und Enderby waren die Ersten, welche das Caoutschouk im Grossen der Destillation unterwarfen; sie erhielten dabei ein Oel, das sich durch seine Leichtigkeit, Flüchtigkeit und vorzüglich durch die Eigenschaft, das Caoutschouk aufzulösen und bei der Verdunstung in seinem ursprünglichen Zustande zurückzulassen, auszeichnete. Von dieser Entdeckung machte man die nützlichsten Anwendungen; so verfertigte man damit vortreffliche Schiffstaue, wasserdichte Stoffe, die sich durch grosse Anwendbarkeit empfehlen, und die schönsten Firnisse. Ure und Faraday beschäftigten sich mit der Untersuchung dieses leichten Oeles, was auch später Dumas, Liebig und Grégory thaten.

Die Beschäftigung mit den Destillationsproducten des Caoutschouk ist höchst interessant. Von dem theoretischen Gesichtspuncte aus betrachtet, darf man auf bestimmte Resultate bei der Zersetzung einer Substanz durch das Feuer, welche nur zwei Elemente (Wasserstoff und Kohlenstoff) enthält, hoffen, und für Künste und Gewerbe ist es von der grössten Wichtigkeit, die chemische Beschaffenheit derjenigen Substanz kennen zu lernen, welche am leichtesten das Caoutschouk auflöst, um es durch die Auffindung eines weniger kostbaren Lösemittels zu ersetzen.

Ich destillirte im Verlauf des letztvergangenen Winters eine ziemlich beträchtliche Menge Caoutschouk auf folgende Weise:

Zerkleinertes Caoutschouk brachte ich in eine kupferne Blase, die mit einem luftdicht schliessenden Helme versehen war. Der Hals des Helmes ging in ein zinnernes Schlangenrohr, das mit gestossenem Eis umgeben war, und es wurde ein mit Schnee umgebenes Gefäss vorgelegt. Dieses Gefäss stand mit einem zweiten in Verbindung, welches sich in einer aus drei Theilen salzsaurem Kalk und zwei Theilen Schnee bestehenden Frostmischung befand. Dieses zweite Gefäss stand

wiederum mit einem dritten in Verbindung, das auf gleiche Weise mit einer aus 2 Theilen Schnee und einem Theile verdünnter Schwefelsäure bestehenden Frostmischung umgeben war. Von einem Pfunde Caoutschouk erhielt ich 14 Unzen Flüssigkeit in der ersten Flasche und eine Unze in den beiden andern. Diesen letzten Theil wollen wir zunächst genauer betrachten.

Untersuchung der durch die Frostmischungen condensirten Flüssigkeiten.

Diese Flüssigkeit stellt eine sehr leichte, durchsichtige, ein wenig ins Gelbe spielende Substanz dar; öffnet man die Flasche, in welcher sie enthalten ist, bei einigen Graden über Null, so verdunstet sie bedeutend; setzt man sie einer Temperatur von — 20° aus, so krystallisirt sie theilweise, aber ein grosser Theil bleibt bei der Temperatur, wo Quecksilber gefriert, flüssig. Mischt man diese Flüssigkeit mit concentrirter Schwefelsäure, so wird viel Wärme frei, die Säure wird stark schwarz gefärbt und nimmt einen sehr eigenthümlichen Geruch an; setzt man die Mischung einige Tage an einen kühlen Ort, so findet man nachher eine durchsichtige Flüssigkeit oben aufschwimmen, welche, nachdem sie mit Kalilauge geschüttelt und über Chlorcalcium bei einer Temperatur von 36° destillirt worden ist, folgende Eigenschaften besitzt:

Es ist eine farblose, vollkommen durchsichtige Flüssigkeit von einer Dichtigkeit von 0,69 bei 15°; unter einem Drucke von 0,745 Millim. kocht sie bei ungefähr 51°; sie ist unlöslich im Wasser, löslich in allen Verhältnissen in wasserfreiem Alkohol; Säuren und Alkalien greifen sie nicht an; kurz sie zeigt alle Eigenschaften, welche Reichenbach dem Eupion zuschreibt.

Doppeltkohlenwasserstoff.

Erwärmt man die ursprüngliche Flüssigkeit vorsichtig bei einer Temperatur von höchstens + 10° und lässt die Dämpfe in einer Frostmischung von Schnee und salzsaurem Kalk erkalten, so erhält man, wenn man die Producte sorgfältig einzeln auffängt, eine Flüssigkeit, die auch durch die stärksten Frostmischungen nicht fest wird; sie kocht schon unter 0°

und ist leichter als das reinste Eupion. Ich erhielt sie von einem specifischen Gew. = 0,63 bei einer Temperatur von — 4°. Das Wasser löst nur eine fast unmerkliche Menge davon auf; Aether und wasserfreier Alkohol lösen sie in allen Verhältnissen auf. Mischt man diese Flüssigkeit mit concentrirter Schwefelsäure, so wird viel Wärme frei und die Säure wird stark geschwärzt; fügt man Wasser zur Mischung, so entwickelt sich kein Gas, sondern sie wird trübe und setzt einen bräunlichen Körper ab. Die alkoholischen Auflösungen und die Chlorwasserstoffsäure äussern keine Wirkung auf sie, kurz, die gesammten Eigenschaften dieser Flüssigkeit liessen mich schliessen, dass sie mit dem Doppeltkohlenwasserstoff identisch sei, welchen Faraday unter den Zersetzungsproducten der Oele durch das Feuer erhielt.

Caoutschēn.

Nachdem ich diesen Doppeltkohlenwasserstoff durch die Destillation bis zu + 10° erhalten hatte, fing ich die Flüssigkeit auf, die bei + 10 bis 18° überdestillirte, denn der Siedepunct erhöht sich fortwährend und die Flüssigkeit bildet nur einen sehr geringen Theil der ursprünglichen, deren Temperatur nach und nach bis auf + 100° steigen kann. Die Flüssigkeit, welche zwischen + 10° und + 18° überdestillirt, krystallisirt in einer Frostmischung in Gestalt feiner, weisser, verworrener Nadeln; diese kann man von der geringen sie begleitenden Flüssigkeit trennen, indem man sie zwischen zwei Lagen erkalteten Filtrirpapiers stark presst. Diese Krystalle kann man noch weit leichter erhalten, wenn man die ursprüngliche Flüssigkeit einer schnellen Verdunstung aussetzt; der Doppeltkohlenwasserstoff wird frei, und die Kälte, die bei der Verdunstung entsteht, bewirkt das Gefrieren des neuen Körpers, den man nur noch zwischen erkaltetem Filtrirpapier zu pressen braucht.

Eine oberflächliche Untersuchung liess mich Anfangs diesen Körper für den von Faraday entdeckten Doppeltkohlenwasserstoff halten, indess eine genauere Prüfung seiner Eigenschaften und die mit ihm sorgfältig angestellte Analyse bewiesen mir, dass ich es mit einem ganz verschiedenen Körper zu thun hatte. Um die Beschreibung desselben zu erleichtern, will

ich ihn Caoutschen nennen. Den Namen Caoutschin hatte man Anfangs dem leichten Oele des Caoutschouk gegeben; indess diese Namen sind fehlerhaft, und die Zeit ist nicht mehr fern, wo eine gänzliche Umänderung der Nomenclatur in diesem Theile der organischen Chemie nöthig sein wird.

Das Caoutschen scheint zuerst Faraday vorgekommen zu sein, in seinen trefflichen Untersuchungen der Zersetzungsproducte der Oele durch Wärme, indess begnügte er sich nur seine Existenz anzugeben, und ich möchte nicht einmal behaupten, dass es genau derselbe Körper gewesen sei.

Ich habe das Caoutschen mittelst Kupferoxyd analysirt, aber seine überaus grosse Flüchtigkeit macht die Untersuchung sehr schwierig. Durch zwei Analysen, die ich mit aller Vorsicht anstellte, bin ich zu folgenden Resultaten gelangt:

1) 0,229 der angewandten Substanz gaben 1,005 Kohlensäure, 0,401 Wasser; diess giebt 85,89 Kohlenstoff und 13,77 Wasserstoff.

2) 0,512 der angewandten Substanz gaben 1,55 Kohlensäure und 0,661 Wasser; dieses macht 85,41 Kohlenstoff und 14,59 Wasserstoff.

Diese Analysen beweisen, dass das Caoutschen dieselbe Zusammensetzung wie das ölbildende Gas hat.

Presst man das Caoutschen zusammen, so erscheint es als eine weisse undurchsichtige Masse; es schmilzt bei — 10° zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche unter dem Druck von 0,752 Millim. bei + 14,5° kocht. Seine Dichtigkeit ist bei einer Temperatur von — 2° 0,65 unter demselben Druck von 0,752 Millim. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in wasserfreiem Alkohol und Aether; die alkoholischen Auflösungen äussern keine Einwirkung auf dasselbe; concentrirte Schwefelsäure wirkt auf dasselbe wie auf Doppeltkohlenwasserstoff, von dem es sich nur durch die Eigenschaft zu krystallisiren, durch seinen Schmelzpunct, durch seine Flüchtigkeit und durch seine Dichtigkeit unterscheidet.

Untersuchung der in dem ersten Gefässe condensirten Flüssigkeit.

Diese Flüssigkeit hat bis auf den heutigen Tag die Aufmerksamkeit der Chemiker ganz besonders auf sich gezogen.

Nach meiner Meinung ist sie ein Gemenge aus mehreren Substanzen, die schwer zu trennen sind. Unterwirft man sie einer langsamen Destillation aus dem Wasserbade, so kann man, wie diess schon Grégory dargethan hat, eine Flüssigkeit erhalten von einer Dichtigkeit von 0,66 bei 15°; jedoch diese Flüssigkeit hat keinen constanten Siedepunct; sie fängt bei 35° an zu kochen und erreicht endlich 70° und noch mehr, hat aber immer dieselbe Formel wie das ölbildende Gas, nämlich Ct H_2. Lässt man sie schnell verdunsten oder erkältet man sie stark, so kann man daraus Caoutschen-Krystalle erhalten, jedoch waren alle Destillationen, die ich in der Absicht, die verschiedenen Oele, aus welchen dieses Product besteht, zu trennen, gemacht habe, fruchtlos.

Das Hevecn.

Wenn man die Rectification des Caoutschoucköls durch Wasser bewirkt hat, so bleibt im Destillirapparat ein Oel zurück, das weit weniger flüchtig ist als das vorhergehende und das bis jetzt die Aufmerksamkeit der Chemiker noch wenig auf sich gezogen hat. Es ist diess eine Mischung von Producten von verschiedener Flüchtigkeit, die man theilweise trennen kann, indem man die Rectificationsproducte einzeln auffängt. Meine Untersuchung bezog sich lediglich auf das schwerflüchtigste Oel, denn alle übrigen dazwischen liegenden müssen als Mischungen dieses wenig flüchtigen Oels mit den flüchtigeren Destillationsproducten des Caoutschouk betrachtet werden; ich erhielt es, indem ich die Rectificationsproducte des Caoutschoucköls, die nicht mehr mit Hülfe des Wassers bei der Destillation übergehen, einer trocknen Destillation unterwarf. Die zuerst erhaltenen Producte wurden bei Seite gesetzt und ich sammelte nur die letzten Theile, die ich durch eine neue Destillation reinigte. Ich muss bemerken, dass während dieser Reinigungen der Siedepunct des erhaltenen Products durch die Zersetzung dieses Oels sank, welches leichtere Flüssigkeiten und vorzüglich eine verhältnissmässig grosse Menge Kohlenwasserstoffgas bildete, das auch durch die kräftigsten Frostmischungen nicht flüssig wurde. Um diese theilweise Zersetzung zu vermeiden, nahm ich die Reinigung vor, indem ich die Retorte in einem Sand- oder Quecksilberbade erwärmte. Der so dargestellten

Flüssigkeit gab ich den Namen Heveen, von Hevea guianensis, einem Baume aus der Classe der Euphorbiaceen, aus welchen man das Caoutschouk gewinnt.

Das Heveen ist ein durchsichtiges blassgelbes Oel von schwach brenzlichem Geruch, von öliger Beschaffenheit und einem beissenden Geschmack. Sein Siedepunct ist im Verhältniss zu den andern brenzlichen Producten sehr hoch; es kocht bei einer Temperatur von ungefähr 315°; es wird auch in den kräftigsten Frostmischungen nicht fest; seine Dichtigkeit ist sehr gross im Vergleich mit den andern Destillationsproducten des Caoutschouk, denn bei einer Temperatur von +21° beträgt dieselbe 0,921, diess ist fast die Dichtigkeit der fetten Oele. Es brennt wie die ätherischen Oele, indem es einen dicken Rauch verbreitet. Das Heveen ist in allen Verhältnissen löslich in Aether und in wasserfreiem Alkohol; es ist weit weniger löslich in verdünntem Alkohol; in fetten wie in flüchtigen Oelen löst es sich auf gleiche Weise in allen Verhältnissen auf und reagirt weder sauer noch basisch.

Durch die Analyse des Heveens mittelst Kupferoxyd fand ich folgende Resultate:

1) 0,535 der angewandten Substanz gaben 1,725 Kohlensäure und 0,651 Wasser.

2) 0,474 Heveen gaben 1,465 Kohlensäure und 0,62 Wasser.

Diese Zahlen stimmen gleichfalls mit der Formel des ölbildenden Gases überein, denn die erste Analyse gab 86,82 Kohlenstoff, 13,18 Wasserstoff, und die zweite 85,24 Kohlenstoff und 14,76 Wasserstoff.

Setzt man das Heveen der Einwirkung des Chlors aus, so absorbirt es dieses rasch, vorzüglich unter Einwirkung des Lichts, wobei Chlorwasserstoffsäure frei wird; es verdickt sich dabei in beträchtlichem Grade. Lässt man einen anhaltenden Strom von Chlor über dünne Lagen von Heveen streichen, so erhält man sogar eine wachsartige Masse; wenn es jedoch in grosser Menge vorhanden ist, so wird es schnell durch die Einwirkung des Chlors schwarz und bildet auf diese Weise ein schwärzliches halbflüssiges Harz. Brom und Jod verbinden sich ebenfalls mit dem Heveen, seine Consistenz nimmt dabei gleichfalls zu und Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure wird frei. Die erhaltenen Producte sind sowohl einander

als dem braunen Harze sehr ähnlich, welches sich durch Einwirkung der Schwefelsäure bildet, die wir sogleich genauer untersuchen wollen.

Unterwirft man das Heveen der Einwirkung concentrirter Alkaliauflösungen, so verdickt und färbt sich dasselbe unter Absorption von Sauerstoff.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Heveen zu untersuchen, ist von grossem Interesse. Wenn man concentrirte Schwefelsäure nach und nach zu Heveen in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel bringt, die man nach jedesmaligem Zusatze verschliesst und erkalten lässt, so erhält man eine sehr dicke und braune Masse, auf welcher nach einigen Tagen eine ölige und durchsichtige Flüssigkeit sich zeigt. Ich trennte diese Flüssigkeit von der braunen Masse und untersuchte beide für sich.

Behandelt man die braune Masse mit Wasser, so scheidet sich nach Verlauf einiger Tage eine schwarze pechartige Substanz ab, von der man alle Säure, die sie enthält, dadurch entfernt, dass man sie mit einer Alkaliauflösung kocht; sie ähnelt alsdann der Substanz, welcher Liebig den Namen Aldehydharz gegeben hat.

Die sehr saure Flüssigkeit, von der sich das Harz abgeschieden hat, wurde mit kohlensaurem Kalk gesättigt; es fiel schwefelsaurer Kalk nieder, und indem man den Niederschlag auswusch, erhielt man eine Flüssigkeit, welche nach ihrer Verdunstung nur schwefelsauren Kalk zurückliess, der durch einen schwarzen organischen Körper verunreinigt war, welcher bei der Auflösung ungelöst zurückblieb.

Die durchsichtige ölige Flüssigkeit, die über der braunen Masse schwamm, wurde mehrere Male mit Kalilauge gewaschen, hierauf von Neuem Schwefelsäure hinzugefügt, die sich nur sehr schwach färbte; sodann wurde sie mit Kalilauge gewaschen und in einem Oelbade vorsichtig destillirt.

Der Siedepunct liegt alsdann nicht über 228°; ihr Geruch ist lieblich und weit angenehmer als der des Heveens; sie ist farblos, vollkommen hell und lässt sich, ohne sich zu zersezzen, aufbewahren; das Licht zersetzt sie nicht; sie ist unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen aber löslich in wasserfreiem Alkohol und Aether. Die unorganischen concentrirten

Säuren üben eben so wenig wie die Alkalien eine Einwirkung auf sie aus; kurz, dieser Körper hat die grösste Aehnlichkeit mit dem Eupion und unterscheidet sich nur von demselben durch seinen Siedepunct und seine Dichtigkeit. Grégory erhielt dasselbe Product, indem er Schwefelsäure auf das leichte Caoutschouköl einwirken liess; er überzeugte sich, dass man es als isomerisch mit dem ölbildenden Gase betrachten müsse. Es ist sehr bemerkenswerth, dass die Schwefelsäure durch ihre Einwirkung auf das Caoutschouköl, das zwischen 25 und 30° überdestillirt, und auf das Heveen, welches erst bei 315° kocht, dasselbe Product giebt.

Verweilen wir hierbei einige Augenblicke, um die bei dieser Arbeit erhaltenen Resultate in der Kürze zusammenzustellen und die Körper mit den Kohlenwasserstoffen zu vergleichen, welche gleich ihnen die Zusammensetzung des ölbildenden Gases haben. Diese Gruppe von isomerischen Körpern besteht aus einer grossen Anzahl von verschiedenen Körpern; sie umfasst das ölbildende Gas, den Doppeltkohlenwasserstoff Faraday's, das Ceten, das Oleën, das Elaën, das Caoutschen, das Heveen, die Naphtha, das Eupion, das Paraffin, das Rosenstearopten u. s. w.

Man kann diese Kohlenwasserstoffarten unter drei Classen bringen, wenn man auf ihr Verhalten gegen Schwefelsäure Rücksicht nimmt; die erste wird die umfassen, die sich mit der Schwefelsäure verbinden, und ausser dem Ceten dürfte es keinen Körper dieser Classe geben; die zweite wird diejenigen einschliessen, die sich gegen Schwefelsäure ganz indifferent verhalten, dahin gehören das Eupion und das Paraffin; endlich die dritte Classe begreift diejenigen Körper in sich, welche durch Schwefelsäure eine Veränderung erleiden, in ein schwarzes Harz und in Eupion umgebildet werden, z. B. das Caoutschen, das Heveen, die Naphthen u. s. w.

Mir kommt es sehr wahrscheinlich vor, dass es mehrere flüssige und indifferente Doppeltkohlenwasserstoffe gebe, die man unter dem Namen Eupion begreift. Die Chemiker, welche über diesen noch dunkeln Gegenstand geschrieben haben, scheinen die verschiedenen Siedepuncte des Eupion verschiedenartigen Beimengungen zuzuschreiben und betrachten nur dasjenige als rein, welches das Maximum der Leichtigkeit besitzt. Ich

für meine Person glaube aber, dass das Eupion, welches bei 228° kocht, eben so rein ist als das, welches bei 47° kocht; es sind nur zwei isomerische Körper, die, mit einander gemengt, eine Menge Oele erzeugen, welche durch ihre Dichtigkeit und ihren Siedepunct von einander verschieden sind; ich glaube, dass man zur Zeit zwei Arten von Eupion annehmen kann.

Ich möchte diese Abhandlung nicht gern schliessen, ohne Einiges über die Anwendung der Destillationsproducte des Caoutschouk in Künsten und Gewerben angeführt zu haben. Das leichte Oel ist, wie Jedermann weiss, das beste bis jetzt bekannte Lösungsmittel des Caoutschouk und des Copals. Um es darzustellen, wendet man vortheilhaft die Rückstände von der Verspinnung des Caoutschouk an. Diese Kunst ist vorzüglich in Frankreich sehr vervollkommnet worden, aber trotz dem werden diese Ueberreste bald verbraucht sein und die Substanz steht in sehr hohem Preise; man ist demnach genöthigt, ein anderes Lösungsmittel des Caoutschouk aufzusuchen. Ich zersetzte Terpentinöl durch Feuer, indem ich es über zerstossene Backsteine bei hoher Temperatur destilliren liess; ich erhielt auf diese Weise ein weit leichteres Oel als das angewendete, welches das Caoutschouk leichter auflöst, aber doch bei weitem dem leichten Caoutschouköl nachsteht.

Ich suchte das Heveen zu benutzen, welches ebenfalls ein Hauptproduct der Destillation des Caoutschouk ist, indem ich es einer neuen Zersetzung bei hoher Temperatur unterwarf; man erhält jedoch erst nach wiederholter Reinigung eine verhältnissmässig geringe Menge leichten Oeles; der grösste Theil des Heveens wird durch das Feuer in gasförmigen Kohlenwasserstoff zersetzt.

Im Verlaufe dieser Abhandlung sahen wir, dass das leichte Caoutschouköl in Ansehung seiner Zusammensetzung und seiner Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit der aus condensirtem Oelgase entstandenen Flüssigkeit hat. Da heut zu Tage die Beleuchtung mit Gas, aus fetten Körpern erhalten, immer gebräuchlicher wird, so darf man hoffen, dass die Gasfabriken dem Handel eine hinreichend grosse Menge dieses Lösungsmittels für Caoutschouk liefern werden, wodurch man im Stande ist, wasserdichte Zeuge um billigen Preis darzustellen.

XV.

Ueber die Bereitung der ätherischen Oele.

Von

E. Soubeiran.

(Journal de Pharmacie. Novbr. 1837.)

Seitdem Hoffmann den Rath gegeben hat, bei der Bereitung der schweren ätherischen Oele Kochsalz dem Wasser beizufügen, hat nur Baumé ausgesprochen, dass dieses Verfahren unnütz sei. Er scheint jedoch nur wenig Einfluss auf seine Nachfolger gehabt zu haben; denn alle haben gerathen, die Methode Hoffmann's anzuwenden. In der neuesten Zeit hat indessen Mialhe aus einem selbst angestellten Experiment geschlossen, dass die Anwendung des Kochsalzes zwecklos sei.

Folgendes sind die Vorzüge, die Hoffmann dem beigefügten Kochsalze beilegt: es schärfe das Wasser und mache es geschickter, die vegetabilischen Stoffe zu durchdringen und aufzulösen; es verhindere die Gährung, wenn man mit trocknen Substanzen operirt, welche einer vorläufigen Einweichung unterworfen werden müssen; es erhöhe endlich die Temperatur des Wassers und erleichtere auf diese Weise den Uebergang einer grössern Menge des ätherischen Oeles. Dieser letztere Umstand, der vollkommen mit der Theorie übereinstimmt, liess mich an der Genauigkeit des von Mialhe angezeigten Resultats zweifeln, und wirklich habe ich, seiner Meinung entgegen, gefunden, dass, wenn man vergleichungsweise ein ätherisches Oel mit destillirtem und mit solchem Wasser behandelt, welches mit Kochsalz gesättigt ist, in dem zweiten Falle verhältnissmässig mehr Oel übergeht als in dem ersten.

Ich machte den Versuch in einer kupfernen Blase, und um jede Verdichtung des Dampfes im Helme zu vermeiden, hüllte ich diesen bis an das Kühlrohr in einen wollenen Stoff ein. In die Blase brachte ich destillirtes Wasser und rectificirtes Terpentinöl, welches über dem Wasser eine Schicht von 3 bis 4 Finger Dicke bildete, und ich fing die Producte der Destillation nicht eher an zu sammeln, als bis die Destillation in vollem Gange und der Apparat vollkommen erwärmt war. Während der ganzen Zeit der Destillation verhielt sich das im

Recipienten sich verdichtende Wasser und Oel zu einander dem Volumen nach wie 1 : 0,757, oder dem Gewichte nach wie 1 : 0,66. Diess sind genau die relativen Mengen, welche aus der Verdichtung einer mit Wasser- und Oeldampf gesättigten Mischung erhalten werden müssen, bei einer Temperatur von 100° und unter einem Druck von 76 Millim., wenn man von der jeder der beiden Dämpfe angehörigen Tension ausgeht.

Doch bleibt diess Verhältniss nur so lange dasselbe, als das Oel eine zusammenhängende Schicht über dem Wasser bildet. Hat sich die Menge des Oels so weit vermindert, dass sie nur noch einzelne Tropfen bildet, so erhält man eine grosse Menge Wasserdampf und die Quantität Oel im Product vermindert sich immer mehr und mehr.

Ich stellte einen zweiten Versuch an, indem ich zu dem Wasser die Hälfte seines Gewichts Kochsalz hinzufügte; diessmal änderten sich die Verhältnisse ganz und gar; nahm man das Wasser als die Einheit des Volumens an, so war das des Oels 1,75. Das Verhältniss des Gewichts fand man demnach wie 1 : 1,517. So stimmten die Theorie und die Erfahrung überein. Die Gegenwart des Kochsalzes hat die Menge des ätherischen Oels vermehrt; aber es fragt sich, ob dieselbe Erscheinung bei der Behandlung aromatischer Vegetabilien stattfindet.

Ich brachte auf 2,500 Grm. chinesischen Zimmt 13 Litres kochendes Wasser; nach 48 Stunden destillirte ich so lange als das Wasser milchicht überging; ich erhielt auf diese Weise 3 Litres milchichtes Wasser, von welchem ich, nachdem sie 3 Tage gestanden hatten, durch Abgiessen 5 Grm. ätherisches Oel erhielt. Dasselbe Wasser enthielt aufgelöst noch 5,3 ätherisches Oel; davon habe ich mich überzeugt, indem ich eine Quantität dieses Wassers mit reinem Aether behandelte und die ätherische Auflösung der freiwilligen Verdunstung überliess. Dieses Zimmt-Wasser goss ich in die Blase zurück und destillirte von Neuem; ich erhielt wieder 3 Litres milchichtes Wasser; eine dritte Destillation gab nichts mehr. Zieht man das in dem destillirten Wasser enthaltene Oel ab, so erhielt ich durch diese zwei Destillationen 2,25 Grm.

Ich stellte jetzt einen neuen Versuch mit derselben Menge Zimmt und derselben Menge Wasser an, doch diessmal fügte

ich 4400 Gr. Kochsalz hinzu; hieraus erhielt ich 3 Litres des milchichten Productes, welche mir 6 Gr. abgesetztes und 5,3 in der Auflösung enthaltenes flüchtiges Oel lieferten, im Ganzen 11,3 Gr.

Bei der zweiten Destillation hörte, nachdem ein Litre übergegangen war, das Wasser auf klar überzudestilliren; das bei dieser Operation gewonnene Oel betrug 2 Gr. Eine dritte Destillation gab nichts mehr.

Vergleichen wir die Resultate, so findet sich, dass mit reinem Wasser die erste Destillation 10,3 Gr. Oel lieferte; wurde das Wasser mit Kochsalz gesättigt, so erhielt man daraus 11,3 Gr.; die ganze Menge Oel verlangte mit blossem Wasser 6 Litres Flüssigkeit; dieselbe Menge erhielt man bei Wasser, das mit Kochsalz vermischt worden war, aus 4,5 Litres; in diesem Falle ist es wirklich von Vortheil, sich des Kochsalzes zu bedienen; aber dieser Vortheil ist nur gering und wird durch die Ausgabe, welche das Salz verursacht, nicht gedeckt; er würde gar nicht stattfinden, wenn man, statt das Wasser mit Chlornatrium zu sättigen, nur den zehnten Theil seines Gewichts zusetzen wollte, wie es die Vorschriften angeben. Bemerkenswerth ist, dass bei Extraction der flüchtigen Oele mittelst Destillation man immer eine bedeutende Menge Wasser destilliren muss, um die ganze Menge Oel zu gewinnen, der Erscheinung entgegen, die man bemerkt, wenn eine Mischung von Wasser und ätherischem Oel destillirt wird. Es hat diess den Grund darin, dass die Oele in dem Gewebe der Pflanzen sich befinden, dass ihre Menge im Verhältniss zu der des Wassers, die man zum Einweichen der Pflanzen anwenden muss, sehr gering ist, und endlich dass die organischen Elemente, mit denen sie verbunden sind, eine Verwandtschaft zu ihnen haben, die ihrer Abscheidung entgegenwirkt. Ich goss auf 3 Kilogramme gemahlener Cubeben 17 Litres kochendes Wasser; ich liess es 48 Stunden weichen und destillirte dann; ich beendigte den Versuch, als ich 6 Litres destillirtes Wasser erhalten hatte; darauf schwammen 75 Gr. Oel; ich stellte einen andern Versuch an, indem ich zu dem Wasser 6 Kilogramme und 500 Gr. Kochsalz hinzufügte; bei dem Destilliren von 6 Litres erhielt ich nur 50 Gr. Oel.

Ich machte einen neuen Versuch mit 2,700 Gr. Cubeben

und 25 Litres Wasser ohne Kochsalz; auf den 3 ersten Litres, welche bei der Destillation übergegangen waren, schwammen 28 Gr. Oel und auf den folgenden 3 Litres 35 Gr., im Ganzen 63 Gr.

Ich begann wiederum mit denselben Mengen Cubeben und Wasser zu operiren, zu welchem ich 10 Kilogrammen Kochsalz fügte. Diessmal lieferten die 4 ersten Litres 25 Gr. Oel und die beiden folgenden 18 Gr., im Ganzen 43.

Diese beiden Versuchsreihen beweisen einen Umstand, den ich nicht erwartet hätte, nämlich dass bei der Destillation der Cubeben das Kochsalz der Gewinnung des ätherischen Oels geradezu entgegen ist. Ich kann diesen Umstand nicht erklären, ich erzähle ihn so, wie ich ihn zu beiden verschiedenen Malen beobachtet habe.

Ich kann keinen allgemein gültigen Schluss aus meinen Versuchen ziehen; wenn sie mich auf der einen Seite überzeugten, dass bei der Destillation einer Mischung von Oel und Wasser der Fortgang des Versuchs durch die Beimischung von Kochsalz beschleunigt wurde, so haben sie mir auf der andern Seite gezeigt, dass bei der Destillation von Zimmt der Vortheil fast verschwindet, während es bei der Destillation der Cubeben den Uebergang des Oels verzögert. Jedenfalls ergiebt sich aus meinen Versuchen, dass die Fabrication der Oele, welche als eine ganz bekannte Sache betrachtet wird, im Gegentheil einer neuen Untersuchung bedarf. Ich habe zu selten Gelegenheit, ätherische Oele darzustellen, um diese Untersuchungen zu Ende zu führen; indess hoffe ich, dass sich irgend Jemand, dem mehr Gelegenheit dazu sich darbietet, von Neuem damit beschäftigen wird. Es bietet sich hier ein weites Feld neuer und interessanter Untersuchungen dar. —

XVI.

Ueber das Vorkommen und die Gewinnung des kohlensauren Natrons in Ungarn.

Von

A. Werner.

Nicht ohne Interesse für die meisten Leser chemischer Zeitschriften wird folgende kleine Notiz erscheinen, welche das

Vorkommen und die Gewinnung des natürlichen kohlensauren Natrons in Ungarn enthält, ja ich glaube damit eine bis jetzt stattgefundene Lücke auszufüllen. In diesem von der Natur so reich begabten Lande wird das natürliche kohlensaure Natron am häufigsten in Klein-Cumanien gefunden, namentlich in den Umgebungen der Stadt Shegedin, allwo schon fünf Fabriken bestehen; ferner im Biharer Comitate, in der Nähe von Maria Theresiopel und noch an vielen anderen Orten in grösserer und geringerer Menge. Dieses Salz wittert nämlich an feuchten Stellen aus der Erde aus und bedeckt die Oberfläche mit einer schneeweissen Kruste; angenehm wird der Reisende überrascht, der zur ungewöhnlichen Jahreszeit bei aufgehender Sonne ein unermessliches Schneefeld in schimmerndem Glanze vor sich zu sehen glaubt. Diess ist das kohlensaure Natron, in der Landessprache Székső genannt; seine Einsammlung geschieht am vortheilhaftesten im Frühjahre nach stattgefundenen kühlen Thaunächten vor Sonnenaufgang durch Zusammenkehren der Oberfläche. Nach Sonnenaufgang hält man die Erde nicht mehr für so reich an Salz. Unter denselben Bedingnissen findet die Einsammlung auch im Sommer und Herbste statt. Würde man eine grössere Vorsicht beim Zusammenhäufen des ausgewitterten Salzes beobachten, so erhielte man theilweise ein Product, das ohne vorgängige Reinigung für die meisten technischen Zwecke sehr brauchbar wäre, da die schneeweisse Oberfläche beinahe reines kohlensaures Natron ist. Lange Zeit blieb dieser wichtige landwirthschaftliche Erwerbszweig fast unbeachtet, die Grundeigenthümer erkannten nicht den Werth ihres Bodens und es stand Jedem diese seltene Naturgabe zur Benutzung frei. Doch die neuere Zeit, die über so Vieles Licht und Aufklärung gebracht, belehrte auch sie eines Bessern. Die minder vollkommene Reinigungsmethode der sodahaltigen Erde musste einer bessern Platz machen, und immer blühender wird bei einer bedeutenden Production dieser Erwerbszweig und liefert ausgezeichnet schöne Waare.

Die zusammengekehrte grauweisse Erde wird von den Fabricanten aufgekauft, ihre Güte wird blos durch den Geschmack erprobt. Sie wird dann in Quadratbottichen, deren mehrere bis 50 Eimer fassen, so lange ausgelaugt, bis durch den Geschmack sich keine salzartigen Theile mehr erkennen lassen.

Die ganz schwachen Laugen werden über folgende Portionen Erde aufgeschüttet. Die Flüssigkeit ist dunkelbraun, enthält ausser kohlensaurem Natron viel Glaubersalz, Kochsalz, humussaure Salze und andere mechanische Verunreinigungen. Sie wird in einer grossen, aus starkem Eisenblech geformten Pfanne bis zur Syrupsdicke eingekocht, dann in eine zweite daneben befindliche Blechabdampfpfanne ausgeschöpft und unter immerwährendem Umrühren zur Trockne gebracht. Diese Masse ist von Farbe schmuziggelb, braun, mit schwarzen und weissen Flekken untermischt. Sie wird in grossen Calciniröfen, die von beiden Seiten geheizt werden, bei nach und nach verstärkter Temperatur geröstet, bis sich keine brenzlichen Dämpfe mehr entbinden, dann in glühenden Fluss gebracht, bis sie wie Wasser dünnflüssig geworden, und so halb erkaltet herausgezogen. Nach völligem Erkalten wird die Soda weiss, sie wird in kleinere Stücke zerschlagen und verpackt. Ein grosser Theil derselben wird im Lande zur Erzeugung der rühmlichst bekannten Seife verwendet, der übrige grösstentheils als rohe calcinirte Waare verkauft, da noch keine Soda-Krystallisations-Fabrik existirt. Die Production übertrifft das Consumo bei weitem und bei grösserer Nachfrage liesse sich leicht das Drei- bis Vierfache der jetzigen Production erzeugen, da Ungarn sehr reich auch an vielen natronhaltigen Seen ist. Es wäre zu wünschen, dass Glasfabricanten, Seifensieder und andere Techniker von dem alten angewöhnten Gebrauche abliessen und durch Anwendung des kohlensauren Natrons ihre Arbeiten erleichterten und vereinfachten.

XVII.

Ueber das Fällungsverhältniss der wichtigern Metalle gegen Schwefelwasserstoffgas aus ihren mit Hydrochlorsäure angesäuerten Lösungen.

Von

Hugo Reimsch.

Bei der weitern Verfolgung der Entdeckung, dass das Blei unter gewissen Umständen aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoffgas roth niedergeschlagen werde, welche ich im Repertorium für die Pharmacie, zweite Reihe, Band VI. S. 183, bekannt gemacht habe *), machte ich noch folgende Erfahrungen, die, da das verschiedene Fällungsverhältniss der Metalle gegen Schwefelwasserstoffgas bis jetzt noch nicht bestimmt aus einander gesetzt wurde, der Veröffentlichung nicht unwerth scheinen.

Bis jetzt war man der Meinung, dass nur die Salze des Zinks, Eisens, Mangans, Kobalts und Nickels, wenn deren Lösungen mit einer Säure angesäuert wurden, durch Schwefelwasserstoffgas nicht zersetzt werden könnten; während alle übrigen Metallsalze, auch bei vorwaltender Säure, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt und in Schwefelmetalle verwandelt würden. Einerseits habe ich in oben erwähntem Aufsatze nachgewiesen, dass auch das Zink unter gewissen Umständen aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung, indem sich nach und nach schwefelbasisches Chlorzink bildet, durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werde; andererseits aber wird aus folgenden Versuchen erhellen, dass auch das Blei bei einem gewissen Grade von Ansäuerung so wie das Zinn und Platin zu den Metallen gehören, deren Salze durch Schwefelwasserstoffgas nicht zersetzt werden. Bei den andern Metallen scheint eine Verschiedenheit im Fällungsverhältniss statt zu finden, so dass das Gold dem Quecksilber, dieses dem Antimon, dieses dem Bismuth und Kupfer und diese dem Silber nachstehen, indem deren Salze bei einem gewissen Grade von An-

*) S. eine kurze Notiz in diesem Journal. Bd. 12. S. 135.

säuerung und Verdünnung nicht mehr durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, während hingegen das Arsenik bei der grössten Verdünnung und stärksten Ansäuerung noch gefällt wird. Man hat öfters Essigsäure, welche aus Bleizucker bereitet worden war, durch Hindurchstreichenlassen von Schwefelwasserstoffgas von ihrem Bleigehalte zu reinigen gesucht, und man hat dabei wahrscheinlich das Blei öfters übersehen, zumal wenn die Essigsäure zu gleicher Zeit mit etwas Salzsäure verunreinigt gewesen wäre, in welchem Falle die Säure noch mit einem ziemlichen Bleigehalt verunreinigt bleiben konnte. Ferner hat man auch zuweilen die Fällung der Metalle durch Schwefelwasserstoffgas zur quantitativen Bestimmung des Metallgehaltes irgend einer Verbindung benutzt; wie trüglich dieses sei, wird ebenfalls erhellen; da nämlich durch die Fällung eines Theils des Metalls die Säure vorwaltend wird, so muss immer ein Theil des Metalls in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben, wodurch dann ein Fehler in der Rechnung verursacht wird. Ich bediente mich selbst dieser Methode, um den Kupfergehalt in den verschiedenen Sorten des Eisenvitriols, dessen Werth nach dem Kupfergehalt sehr verschieden ist, zu bestimmen, und fand bei Wiederholung meiner Versuche, dass ich mich oft bis zu ¼ Proc. des Kupfergehaltes geirrt hatte, wenn ich Salzsäure zur Ansäuerung der Vitriollösung angewendet hatte. Ich bemerkte nämlich, als ich eine concentrirte Auflösung eines solchen kupferhaltigen Eisenvitriols mit Salzsäure stark angesäuert, durch Schwefelwasserstoffgas das Kupfer gefällt und die Lösung mit Wasser verdünnt hatte, dass sogleich wieder eine bedeutende Trübung von Schwefelkupfer entstand, dessen Fällung durch die Concentration der Flüssigkeit und die stärkere Wirkung der Salzsäure verhindert worden war. Freilich kann dabei auch das Eisen wirken; denn wie z. B. dem Blei die letzten Spuren Silber nur schwer zu entziehen sind, indem ersteres eine eigenthümliche Verwandtschaft auf letzteres ausübt, so lässt sich auch das Kupfer vom Eisen schwerer trennen, als wenn das Kupfer für sich in mit Salzsäure angesäuerter Auflösung der Wirkung des Schwefelwasserstoffgases ausgesetzt wird.

Versuche.

Mischt man eine 200fache Auflösung, welche aus einem

Theil neutralen essigsauren Bleies mit 200 Theilen Wasser bereitet worden war, mit 25 Proc. Salzsäure von 1,168 spec. Gew., so schlägt sich erst etwas Chlorblei nieder, indem dasselbe bekanntlich in einem mit Salzsäure angesäuerten Wasser weniger löslich ist. Bringt man diese Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas in Berührung, so wird, wenn man auch das Gas mehrere Minuten lang durch die Lösung streichen lässt, durchaus kein Schwefelblei gefällt werden; sobald man aber von dieser Lösung einige Tropfen in Wasser tropft, so fällt das Schwefelblei sogleich reichlich als schwarzes Präcipitat nieder. Die Ursache dieser Erscheinung liegt wahrscheinlich darin, dass die Verwandtschaft der Hydrochlorsäure bei einem gewissen Grade von Concentration mächtiger wirkt als die des Schwefels zum Metall, so dass keine Zersetzung stattfinden kann, oder dass die Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure der Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases entgegenwirkt; denn man mag die Metalllösungen noch stärker mit Sauerstoffsäuren ansäuern, so wird doch das Schwefelwasserstoffgas sogleich zersetzt und Schwefelmetall gebildet.

Es liegt sehr nahe, dass man das Blei bei Analysen oft übersehen habe, indem es bei einiger Ansäuerung nicht mehr gefällt wird. Uebrigens giebt uns diese Eigenschaft des Bleies ein sicheres Mittel an die Hand, um dasselbe von den geringsten Spuren von Arsenik, Silber, Kupfer, Antimon, Quecksilber u. s. w. zu trennen, da diese Metalle bei einer sehr grossen Verdünnung und starken Ansäuerung noch gefällt werden.

Mischt man die 200fache Auflösung des Bleies mit 15 Proc. Salzsäure, so wird dasselbe ebenfalls noch nicht durch Schwefelwasserstoffgas gefällt; setzt man dieser Mischung etwas Wasser zu, so fällt das Schwefelblei sogleich reichlich zu Boden.

Die 200fache Bleiauflösung, mit 10 Proc. Salzsäure angesäuert, wird beim Durchstreichen des Gases nach und nach schön carmoisinroth gefällt, und dieses Präcipitat behält seine Farbe beständig; dieses besteht, wie in dem bereits erwähnten Aufsatze nachgewiesen ist, aus schwefelbasischem Bleichlorid.

Die 200fache Bleiauflösung, mit 5 Proc. Salzsäure angesäuert, wird im Augenblick von dem Schwefelwasserstoffgas vollkommen roth gefällt, geht aber bald ins Braune und

Schwarze über; endlich wird die 200fache Bleiauflösung mit 2½ Proc. Salzsäure braun, schnell ins Schwarze übergehend, gefällt.

Die 500fache Bleiauflösung verhält sich unter gleichen Verhältnissen von Ansäuerung wie die 200fache, jedoch wird dieselbe mit 10 Proc. Ansäuerung zwar roth gefärbt, die Farbe ist aber nicht constant wie bei der 200fachen Auflösung. Bei 5 Proc. Ansäuerung hingegen wird das Blei aus der 500fachen Auflösung sogleich schwarz gefällt.

Das Zinn bietet in dieser Hinsicht ebenfalls ein interessantes Verhalten dar, da dessen Auflösung concentrirter angewandt werden kann, indem es nicht, wie das Blei, durch Salzsäure gefällt wird, so kann man, wenn dasselbe mit andern Metallen, zumal, wie es häufig vorkommt, mit Arsenik, in Verbindung ist, es sehr leicht von demselben durch Schwefelwasserstoffgas trennen; jedoch muss, wie aus den Versuchen hervorgehen wird, die Ansäuerung bei weitem stärker sein als bei dem Blei.

Ein Theil Zinnchlorür (salzsaures Zinnoxydul) wurde in 100 Theilen Wasser gelöst, mit 25 Proc. Salzsäure angesäuert mit dem Gas in Berührung gebracht. Im Anfang wird das Zinn nicht gefällt, nach einiger Zeit trübt sich die Auflösung, die mit 15 Proc. Säure angesäuerte Lösung wird aber sogleich gefällt.

Die 100fache Zinnauflösung, mit 40 Proc. Salzsäure angesäuert, wird vom Schwefelwasserstoffgas nicht mehr gefällt; lässt man von dieser Auflösung einen Tropfen in Wasser fallen, so fällt das Schwefelzinn sogleich sehr reichlich schwarzbraun nieder. Die 50fache Auflösung des Zinns wird übrigens, wenn sie mit 50 Proc. Säure angesäuert worden ist, stets nach und nach gefällt. Die 500fache Auflösung verhält sich ganz wie die 100fache.

Die 100fache Platinauflösung, aus Chlorplatin bereitet, wird bei 25 Proc. Ansäuerung nicht mehr gefällt.

Die 5000fache Goldauflösung, aus Chlorgold bereitet, wird bei 50 Proc. Ansäuerung kaum mehr getrübt, und bei 10,000facher Auflösung und 50 Proc. Ansäuerung reagirt das Schwefelwasserstoffgas nicht mehr darauf.

Eine 10,000fache Auflösung des Antimons, aus Brechweinstein bereitet, mit 50 Proc. Ansäuerung, wird durch

Schwefelwasserstoffgas nur schwach getrübt, eine 15,000fache nur noch gelb gefärbt und eine 30,000fache zeigt keine Reaction mehr.

Eine 10,000fache Auflösung des Kupfers, aus neutralem essigsaurem Kupfer bereitet, mit 25 Proc. Ansäuerung, wird noch deutlich gefällt, eine 15,000fache mit 50 Proc. Ansäuerung wird schwach getrübt, bei 40,000facher Auflösung und 50 Proc. Ansäuerung verschwindet die Reaction.

Ein Theil geschmolzenes salpetersaures Silber wurde in 15,000 Theilen Wasser gelöst, dieser Lösung wurde Salzsäure zugesetzt; erst trübte sich die Flüssigkeit, sobald aber mehr Salzsäure hinzukam, wurde das entstandene Chlorsilber wieder aufgelöst, woraus hervorgeht, dass das Chlorsilber in freier Salzsäure bei grosser Verdünnung auflöslich ist und die Reaction mit Schwefelwasserstoff noch bei einer fast dreifach verdünnteren Auflösung wirke als die des Chlors. Diese 15,000fache Auflösung, mit 50 Proc. Salzsäure angesäuert, wurde von dem Gase noch deutlich grau gefällt, die 25,000fache Auflösung noch merklich, die 30,000fache nur unbedeutend getrübt, bei 60,000facher Auflösung verschwindet die Reaction.

Ein Theil arsenige Säure wurde in 20,000 Theilen Wasser gelöst, mit 50 Proc. Salzsäure angesäuert und mit dem Gase in Berührung gebracht; es entstand noch eine bedeutende Fällung; bei 30,000facher Verdünnung und 50 Proc. Ansäuerung bildete sich noch eine starke Trübung, die sich nach einigen Stunden zu einem merklich gelben Präcipitat ansammelte, ja selbst noch bei einer 60,000fachen Auflösung und 50 Proc. Ansäuerung entstand eine gelbliche Trübung, die nach einem Tage sich zu gelblichen Flöckchen zusammengesetzt hatte. Bei 120,000facher Verdünnung und 50 Proc. Ansäuerung verschwand die Reaction. Säuert man die 30,000fache Auflösung des Arseniks nicht an, so erzeugt das Schwefelwasserstoffgas keine Trübung mehr, sondern nur eine gelbliche Färbung: man sieht daraus, dass es vortheilhaft sei, die Lösungen, woraus man Arsenik fällen will, stark anzusäuern.

Um nun eine bequeme Uebersicht über die Versuche zu geben, so habe ich sie in folgender Tabelle zusammengestellt.

Anmerkung. Bei dem Auflösungsverhältniss der Metalle habe ich nur das Wasser in Betracht gezogen; bringt man deshalb die 50 Procent Salzsäure mit in Rechnung, so wächst das Verdünnungsverhältniss noch um die Hälfte, so dass z. B. die 60,000fache Auflösung des Arseniks durch die 50 Proc. Salzsäure eine 90,000fache Lösung ist u. s. w.

Metall.	Auflösung.	Procente der Ansäuerung.	Art der Fällung mit Schwefelwasserstoffgas.	Grenze d. Reaction.
Arsenik.	20,000fache	50	starke gelbliche Fällung	
	30,000 —	50	noch merkliche gelbe Trübung	
	60,000 —	50	schwache gelbliche Trübung	
	120,000 —	50	verschwindet die Reaction	120,000.
Silber.	15,000 —	50	ziemlich starke Fällung mit grauer Farbe	
	25,000 —	50	merkliche graue Trübung	
	30,000 —	50	sehr unbedeutende Trübung	
	60,000 —	50	keine merkliche Reaction	60,000.
Kupfer.	5,000 —	50	starke braune Fällung	
	10,000 —	25	deutliche Fällung	
	15,000 —	50	noch sichtbare Trübung	
	20,000 —	50	unmerkliche Trübung	
	40,000 —	50	keine merkliche Reaction	40,000.
Antimon.	2,500 —	50	deutlich gelbes Präcipitat	
	5,000 —	50	schwache Trübung	
	10,000 —	50	noch sichtbare Trübung	
	15,000 —	50	gelbe Trübung	
	30,000 —	50	keine merkliche Reaction	30,000.
Bismuth.	2,500 —	50	sichtbare Fällung	
	5,000 —	50	schwache Trübung	
	10,000 —	25	deutliche Trübung	
	10,000 —	50	keine Trübung, nur noch Färbung	
	15,000 —	25	noch sehr schwache Reaction	
	30,000 —	50	keine merkliche Reaction	30,000.
Quecksilber.	2,500 —	50	erst gelb gefällt, bald schwarz werdend	
	5,000 —	50	fast unmerkliche Fällung	
	5,000 —	25	verhält sich eben so	
	10,000 —	50	nicht mehr gefällt, sondern nur noch gelbliche Färbung	
	20,000 —	50	keine merkliche Reaction	20,000.
Gold.	1,000 —	50	starke braune Fällung	
	5,000 —	50	fast unmerklich gefällt	
	5,000 —	25	verhält sich eben so	
	10,000 —	50	weder Trübung noch Färbung	10,000.

Metall.	Auflösung.	Procente der Ansäuerung.	Art der Fällung mit Schwefelwasserstoffgas.	Grenze d. Reaction.
Blei.	200fache	25	wird nicht gefällt	
	200 —	15	ebenfalls nicht gefällt	
	200 —	10	carmoisinroth gefällt, nicht schwarz werdend	
	200 —	5	roth gefällt, bald schwarz werdend	
	200 —	2½	braun gefällt, ins Schwarze übergehend	
	500 —	15	nicht gefällt	
	500 —	10	roth gefällt	
	500 —	5	braun gefällt	200.
Platin.	100 —	50	nicht gefällt	100.
Zinn.	50 —	50	nach und nach braun gefällt	
	100 —	15	stark braun gefällt	
	100 —	25	nur sehr langsam getrübt	
	100 —	40	wird nicht mehr gefällt, bei grösserer Verdünnung mit Wasser fällt sogleich Schwefelzinn nieder	100.
Zink.	5 —	5	wird, nachdem das Gas einige Zeit hindurchgestrichen, weiss gefällt	
	10 —	25	nicht mehr gefällt	10.
Eisen Nickel Kobalt Mangan.	1 —	1	wird nicht gefällt.	1.

Anmerkung. Das Eisen- und Manganchlorid, mit Salzsäure angesäuert, zersetzen zwar das Schwefelwasserstoffgas, jedoch werden die Chloride dabei nur zu Chlorüren reducirt, während Schwefel in Flocken sich ausscheidet.

Wenn man nach obiger Tabelle die Grenzen der Schwefelwasserstoffreaction auf die Metalle mit einander vergleicht, so erhält man folgendes Verhältniss:

As. Ag. Cu. Sb. Bi. Hy. Au. Pb. Pt. Sn. Zn. Fe.(Ni.Co.Mg.)
120:60:40:30:30:20:10:0,2:0,1:0,1:0,01:0,001.

Aus diesem ergiebt sich nun, dass das Arsenik bei weitem alle Metalle an empfindlicher Reaction übertreffe und dass das Schwefelwasserstoffgas unbestritten das empfindlichste Reagens für dasselbe sei. Jedenfalls wäre es auch interessant, das Verhalten der übrigen Metalle gegen Schwefelwasserstoff-

gas zu untersuchen, indem man dabei manche bis jetzt noch unbekannte Eigenthümlichkeit derselben beobachten könnte.

XVIII.

Untersuchung der Verbindungen des Schwefels mit fetten Oelen.

Von

Hugo Reimsch.

Schon Aegineta kannte die Verbindungen des Schwefels mit den fetten Oelen; Homberg scheint auch mit denselben experimentirt zu haben, da er auf die Meinung gerieth, der Schwefel sei eine Verbindung von vier Bestandtheilen, indem er bei der Destillation des Schwefels mit Terpentinöl ein saures Wasser und eine feuerfeste Erde *) erhalten zu haben glaubte (Anatom. botan. chem. Abhandlung der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Paris; übersetzt von Steinwehr. Band II. S. 345—355). Diese Verbindungen des Schwefels waren sonst wichtige Arzneimittel und wurden zu den vorzüglichern Brustmitteln gezählt. Sie waren unter dem Namen Schwefelbalsam (Bals. sulphuris) bekannt, man hielt in den Apotheken einen Corpus pro Balsamo, Bals. sulphuris terebint., Bals. sulph. anisat. et foeniculat. u. s. w.; in der neuern Zeit sind die Schwefelbalsame durch die vielen andern Mittel verdrängt worden und selbst in mehrern Pharmakopöen nicht einmal mehr erwähnt. Fast nur von den Landleuten wird der Schwefelbalsam gegen manche Thierkrankheiten gebraucht. Diese Verbindungen nun sind, seit über die Chemie ein helleres Licht verbreitet ist, keiner weitern Untersuchung gewürdigt worden, man begnügte sich nur damit, dass der Schwefel eine chemische Verbindung mit den fetten Oelen einginge, ohne jedoch die Art dieser Verbindung näher zu untersuchen. Aus nachfolgenden Versuchen wird hervorgehen, dass dieser Gegenstand allerdings der Beachtung werth ist; obgleich dieselben noch sehr mangelhaft sind, so haben sie vorzüglich

*) Diese war vielleicht die Schwefelkohle, welche in der Folge berührt werden wird.

zum Zweck, die Aufmerksamkeit der Chemiker darauf zu richten.

Wenn man einen Theil Schwefelblumen mit drei Theilen Leinöl zusammenrührt und bis zu 150° C. erhitzt, so löst sich der Schwefel vollkommen auf; lässt man die Lösung erkalten, so krystallisirt derselbe grossentheils in kleinen spiessigen Krystallen wieder heraus. Hierbei findet demnach keine wirkliche chemische Verbindung statt, sondern nur eine Auflösung, wie sich ein Salz im Wasser auflöst. Erhitzt man aber den Schwefel mit dem Oel von Neuem bis zu einer Temperatur, welche 230° C. erreicht, so bilden sich in der Flüssigkeit Klümpchen, welche immer mehr zunehmen; dieses ist der Zeitpunct, wo die Verbindung vor sich gehen will; man muss dabei eine wenigstens das achtfache Volumen des angewendeten Oels fassende Pfanne oder eine Schüssel in der Nähe haben, damit man die plötzlich übersteigende Masse auffangen kann. Die Masse fängt nun auf einmal an zu schäumen, indem sich viel Schwefel- und Kohlenwasserstoffgas entwickelt, und nimmt in wenigen Augenblicken ein wenigstens achtmal grösseres Volumen an. Die erkaltete Masse ist fast schwarz, elastisch zähe und klebrig. Schmilzt man sie von Neuem, so fliesst sie ruhig, entzündet sich aber leicht, bei fortgesetztem Schmelzen entwickelt sich ein weisser, die Augen zu Thränen reizender, widerlich aromatisch riechender Dampf. Giesst man das fliessende Schwefelöl in eine erwärmte Retorte und destillirt langsam, so geht eine gelbe Flüssigkeit über, während sich einige Tropfen Wasser auf dem Boden der Vorlage ansammeln; setzt man die Destillation bis zur Glühung der Retorte fort, so geht zuletzt nur wenig eines dicklichern rothen Oels über, in der Retorte bleibt eine blätterige, leichte, harte, metallisch glänzende Kohle zurück. Das Destillat besitzt eine schön rothgelbe Farbe, ist vollkommen durchsichtig, hat einen eigenthümlich aromatisch widerlichen Geruch, fast brennend aromatischen Geschmack. Lässt man dasselbe an einem kühlen Orte stehen, so scheiden sich kleine zusammengehäufte krystallinische Massen aus. Wenn man diese Flüssigkeit einer nochmaligen Destillation unterwirft, so geht im Anfang bei mässigem Feuer ein sehr dünnflüssiges, fast ungefärbtes Oel über; nimmt man dieses ab und erhitzt nun die Flüssigkeit

stärker, so geht ein mehr dunkles Oel über, welches bei —2° fast ganz zu einer krystallinischen Masse erstarrt; zuletzt bleibt in der Retorte eine schwarzbraune theerartige Masse zurück. Die erst übergegangene Flüssigkeit zeichnet sich vor der andern durch weit grössere Flüchtigkeit aus, ist viel dünnflüssiger, krystallisirt noch nicht bei —10° und hat einen weniger stinkenden, mehr aromatisch ätherischen Geruch. Beide Flüssigkeiten reagiren auf Lackmuspapier stark sauer, lösen sich aber in ätzenden Alkalien nur langsam und unvollkommen auf; von concentrirter Schwefelsäure werden sie mit rothbrauner Farbe gelöst, lassen sich aber aus dieser Lösung durch Verdünnung mit Wasser nicht mehr ausscheiden, von Salzsäure und auch, was eigenthümlich ist, von Salpetersäure wird die krystallisirende Verbindung schwarz, die ätherartige aber roth gefärbt. In Alkohol von 75 Proc. löst sich die ätherartige Verbindung leicht auf, während die krystallisirende Verbindung in kaltem Alkohol wenig löslich ist, von kochendem wird sie in grösserer Menge aufgenommen, aus der erkalteten Auflösung senkt sich zuerst ein gelblich-rothes Oel nieder und nach einigen Tagen scheiden sich kleine ungefärbte Prismen aus. Die alkalische Lösung wirkt auf das Silberblech bräunend, während man einen Tropfen des Oels auf Silber verdampfen kann, ohne dass dieses gebräunt würde. Ein Tropfen des ätherischen Destillats, auf Fliesspapier gebracht, verfliegt schnell, fast ohne eine Spur zurückzulassen, während das krystallisirende Destillat immer einen Fleck zurücklässt. Beide Flüssigkeiten sind sehr brennbar und brennen im Anfang mit einer hellen, nicht russenden, gegen das Ende aber stark russenden Flamme. Aus dem allen ergiebt sich nun, dass diese Flüssigkeiten eigenthümliche Verbindungen von Schwefelwasserstoff mit Oelsäure und Pyrofettäther sind; das erste Destillat unterscheidet sich durch einen grösseren Gehalt von Oelsäure und Pyrofettäther, während die krystallisirende Verbindung mehr Stearinsäure enthält. Man könnte diese Verbindungen Schwefelölsäuren nennen. Die braune Verbindung des Schwefels mit dem Oel, der sogenannte Corpus pro Balsamo, scheint keineswegs eine unmittelbare Verbindung von Schwefel mit Oel zu sein, da man aus derselben *) durch Kochen mit

*) Nämlich aus der Verbindung des Schwefels und Talgs, welche später abgehandelt werden wird.

Alkohol fast ungefärbte Stearinsäure ausziehen kann, während eine braune Masse zurückbleibt; sondern bei der erhöhten Temperatur entsteht wahrscheinlich Oelsäure und braunes Schwefeloxyd, indem ein Theil des Oels zersetzt wird, wobei sich dessen Wasserstoff mit dem Schwefel zu Schwefelwasserstoffgas und dessen Sauerstoff mit dem Schwefel zu Oxyd verbindet, während zu gleicher Zeit Oelsäure und Pyroläther entsteht. Der Balsamus sulphuris gehörte demnach in die Kategorie der seifenartigen Verbindungen, statt des Kali's ist aber Schwefeloxyd die Basis. Das Schwefeloxyd würde vielleicht auch mit andern Säuren in Verbindung treten können, wenn dessen Verwandtschaft zu dem Sauerstoff nicht so gross wäre, dass es die andern Säuren zersetzte; die Oelsäure aber bewahrt es vor der Zersetzung durch ihre Verwandtschaftslosigkeit zu dem Wasser.

Um zu versuchen, wie sich die Verbindung des Schwefels mit den Oelen verhielte, wenn derselbe in grösserer Quantität angewendet würde, so mischte ich 2 Theile Schwefelblumen mit 3 Theilen Leinöl zusammen, kochte die Masse, bis die Verbindung vor sich gegangen war, und füllte nun die erkaltete Masse, welche sich von dem gewöhnlichen geschwefelten Leinöl, aus 1 Theil Schwefel und 3 Theilen Oel bestehend, nur durch grössere Consistenz und Sprödigkeit auszeichnete, in einen langhalsigen Kolben, dessen Hals aber mit der Masse bis oben angefüllt war, mit dem Halse liess ich eine gehörig weite Glasröhre in eine mit Eis abgekühlte Vorlage münden. Es ging nach Erhitzung des Kolbens zuerst ein wenig gelber Dampf über, nach einer Viertelstunde war aber noch kein Tropfen einer Flüssigkeit übergegangen; ich bemerkte nun, dass sich zwischen den Fugen der Lutirung eine Gasart mit Geräusch hindurchzwängte, ich roch an den Gasstrom und empfand einen stechenden aromatisch ätherartigen Geruch, ich nahm sogleich die Vorlage ab, verband den Kolben mit einer neuen Gasentbindungsröhre und fing nun das Gas unter mit Wasser gefüllten Gläsern auf.

Eigenschaften dieses Gases. Es ist farblos, hat einen eigenthümlichen aromatisch ätherartigen Geruch, von einem glimmenden Span wird es nicht entzündet, aber wohl von der Flamme des Holzes, es brennt mit einer blauen Flamme, die

aber nur im Dunkeln, nicht aber beim Tageslicht gesehen wird; dabei entwickelt sich schweflige Säure. Mit atmosphärischer Luft zur Hälfte gemengt und angezündet, explodirt es nicht, wohl aber, wenn es mit Sauerstoffgas gemischt worden war. Vom Wasser wird es in ziemlicher Menge eingesogen und ertheilt diesem einen nicht unangenehmen, aromatisch erwärmenden Geschmack, vom Alkohol wird es noch in grösserer Menge als vom Wasser absorbirt. Lässt man das mit dem Gase gesättigte Wasser in einem verschlossenen Glase einige Tage dem Lichte ausgesetzt stehen, so wird dasselbe zersetzt, indem sich Schwefel niederschlägt und das Wasser einen abscheulichen, gefaulten Zwiebeln nicht unähnlichen Geruch annimmt. Das Gas reagirt vollkommen neutral; ein angefeuchtetes Lackmuspapier, auf welches man es strömen lässt, und die Lackmustinctur werden durch dasselbe eben so wenig wie Kurkuma- oder geröthetes Lackmuspapier verändert. Concentrirte Schwefelsäure wird von dem Gas getrübt, es entwickelt sich dabei schweflige Säure, Salpetersäure zersetzt es ebenfalls, indem Schwefel ausgeschieden und salpetrige Säure entwickelt wird. Salzsäure wirkt wenig zersetzend darauf ein, nach und nach wird sie aber trübe. Stürzt man ein mit solchem Gase angefülltes Glas über eine Auflösung von essigsaurem Blei, so wird dasselbe nach und nach bis auf einen geringen Rückstand eingesogen, während sich auf der Flüssigkeit ein dünnes Oelhäutchen absetzt und sich Schwefelblei niederschlägt. Lässt man das Gas in ein mit Salzsäure angesäuertes Wasser streichen und tropft essigsaures Blei in dasselbe, so entsteht ein mehr schmuzig gelbrother Niederschlag als mit reinem Schwefelwasserstoffgas. Uebrigens verhalten sich alle übrigen Metalle gegen dieses Gas wie gegen Schwefelwasserstoffgas. Es unterscheidet sich demnach vom Schwefelwasserstoffgas nur durch seinen eigenthümlichen aromatisch ätherartigen Geruch und Geschmack und durch seine vollkommen neutrale Reaction. Dieses Gas scheint demnach eine neutrale Verbindung von Schwefelwasserstoffgas mit Pyrofettäther zu sein, indem es sich nach Analogie der übrigen Aetherarten, z. B. des Hydrocyanäthers, gebildet hat; es stellte also einen wirklichen Schwefelwasserstoffäther dar. Uebrigens scheint diese Verbindung nur äusserst locker zu sein, wie es in der

Natur der schwefelwasserstoffsauren Verbindungen liegt, da sich bekanntlich selbst das schwefelwasserstoffsaure Kali und Ammoniak ziemlich schnell zersetzen. Die Verbindung des Schwefelwasserstoffgases geht übrigens erst in dem Moment vor sich, wo der Pyroläther zu gleicher Zeit mit entwickelt wird. Erhitzt man nämlich das Schwefelöl nur langsam, so entbindet sich nur reines Schwefelwasserstoffgas; sobald aber das Oel stark an zu schmelzen fängt und sich Dämpfe von Pyroläther in der Entbindungsröhre zu verdichten anfangen, so entwickelt sich das Schwefelwasserstoffpyroläthergas, welches man sowohl durch den Geruch als die Reactionslosigkeit des Gases bemerkt. Man erhält übrigens bei diesem Verhältniss von Schwefel und Oel (2:3) fast gar kein flüssiges Destillat wie bei dem ersten Verhältniss von 1:3, sondern erst wenn die Hitze stark geworden ist, geht die krystallinische Verbindung in Begleitung des Gases über, welches leicht begreiflich ist, da der Pyroläther mit dem Schwefelwasserstoffgas fortgeführt wird.

Wie schon oben bemerkt wurde, bleibt zuletzt, wenn die Operation bis zur Zusammenschmelzung des Glases fortgesetzt worden war, eine metallisch glänzende, leichte, blätterige Kohle zurück. Ein Stückchen derselben, in die Löthrohrflamme gehalten, entwickelt schwefligе Säure, glüht lange fort und ist nur äusserst schwierig zu verbrennen, indem sie in der Hitze mehr zusammenzuschmelzen scheint. Reibt man die Kohle fein und mengt sie mit ihrem dreifachen Gewichte Salpeter und zündet das Gemenge an, so verpufft es, wobei eine bedeutende Menge schwefelsaures Kali entsteht. Sie ist demnach eine Verbindung von Kohlenstoff und Schwefel und unterscheidet sich von dem festen Schwefelkohlenstoffe, der bei Bereitung des Schwefelalkohols erhalten wird, vielleicht dadurch, dass sie zu gleicher Zeit noch Wasserstoff enthält. Glüht man diese Schwefelkohle mit kohlensaurem Kali, so erhält man Schwefelkalium, jedoch vermag selbst das Kali der Kohle nicht den ganzen Schwefelgehalt zu entziehen, indem nach sorgfältigem Auswaschen in derselben immer noch ein Schwefelgehalt gefunden werden kann.

Um nun auch das Verhalten einer andern Fettart mit dem Schwefel zu untersuchen, wählte ich Rindstalg, welches be-

kanntlich grösstentheils aus Stearin besteht. Ich nahm zuerst 3 Theile Rindstalg und 1 Theil Schwefelblumen und schmolz die Masse zusammen; die Einwirkung beider Substanzen ist nur gering, die Verbindung bewerkstelligt sich nach und nach, die Masse schäumt dabei nicht, wie das Leinöl, und wird fest, sondern bleibt lange Zeit flüssig. Nach dem Erkalten hat sie nicht ein schwarzes glänzendes Ansehen, sondern ist hellbraun und schmierig. Bei der Destillation geht ein röthliches, durchdringend, stechend riechendes Oel über, welches bald zu einer gelblichen krystallinischen Masse gerinnt. Diese Masse hat einen schwachen, widerlichen Geschmack, wird von ätzenden Alkalien viel leichter gelöst als die krystallisirende Masse, welche aus dem Leinöl erhalten worden war. Sie röthet das Lackmuspapier stark. Destillirt man bis zur Trockne und Glühung des Gefässes, so bleibt eine ähnliche, weniger glänzende Kohle als vom Schwefelleinöl zurück. Um zu erfahren, ob man auch die Verbindung des Schwefelwasserstoffgases mit dem Pyroläther durch Anwendung des Talgs erhalten könnte, so schmolz ich gleiche Theile Schwefel und Rindstalg zusammen, die Masse schäumte nicht stark, hielt sich lange flüssig und ist sehr leicht schmelzbar, nach dem Erkalten hat sie krystallinisches Ansehen und nicht den widerlichen Geruch wie die Leinölmasse. Ich füllte sie in einen Kolben und erwärmte denselben; erst nachdem die ganze Masse in Fluss gekommen war, entwickelte sich Gas, indem sich zu gleicher Zeit etwas Schwefel sublimirte. Das Gas roch übrigens wie reines Schwefelwasserstoffgas, röthete Lackmuspapier, wurde von essigsaurer Bleisolution vollkommen absorbirt, ohne eine Oelhaut auf der Flüssigkeit abzusetzen, Kalkwasser wurde nicht im geringsten durch dasselbe getrübt, es enthielt demnach weder freies Wasserstoff- oder Kohlenwasserstoffgas, noch Kohlensäuregas. Auch nachdem der Schwefeltalg stark kochte, entwickelte sich nur Schwefelwasserstoffgas, ich halte deshalb dafür, dass man auf diese Weise am leichtesten und wohlfeilsten das Schwefelwasserstoffgas bereiten könne, indem man jeden Augenblick, ohne Nachtheil der Mischung, die Operation unterbrechen kann; sobald man es braucht, hat man nur nöthig, den Kolben etwas zu erwärmen, und das Gas entwickelt sich sogleich wieder, eine Zersetzung der Masse ist nicht wohl

möglich, dabei hat man weder die Verunreinigung mit kohlensaurem Gase noch mit Schwefelsäure zu befürchten, wie es bei der gewöhnlichen Bereitung aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure der Fall ist. Die Entstehung des Schwefelwasserstoffgases auf diese Weise lässt sich sehr einfach erklären; indem nämlich ein Theil des Wasserstoffes vom Talg sich mit dem Schwefel zu Schwefelwasserstoffgas verbindet, entsteht durch den überwiegend werdenden Sauerstoff Stearinsäure und Schwefeloxyd. Dass aus dem Talg und Schwefel nicht das Schwefelwasserstoffpyroläthergas gewonnen wurde, liegt darin, dass erstens der Schwefelgehalt von gleichen Theilen Talg und Schwefel zu gross ist, da sich auch während der Gasentwickelung etwas freier Schwefel verflüchtigte und sich auf diese Weise kein Pyroläther bilden konnte; zweitens dass der Talg bei der Destillation auch nur wenig Pyroläther liefert; das Leinöl erzeugt hingegen sehr viel. Das geschickteste Verhältniss, um diese Gasart zu gewinnen, scheint demnach in zwei Theilen Schwefel und drei Theilen Leinöl zu bestehen.

XIX.

Untersuchungen über die mineralischen Brennmaterialien.

Von

M. V. Regnault,
Bergcandidat.

(Annales des Mines, troisième série. Tome XII. IV. livraison de 1837. S. 161.)

(Beschluss der S. 110 abgebrochenen Abhandlung.)

II. Steinkohlen des Flötzgebirges.

1) Unteres Stockwerk (regenbogenfarbiger Mergel, Juragebirgsarten).

Steinkohle von Noroy.

Dieses Brennmaterial findet sich in der Mitte des regenbogenfarbigen Mergels der Vogesen, das Gebirge ist aus einer Reihe von Verwitterungen regenbogenfarbiger Mergelarten,

Gips und schieferigen Sandsteins gebildet. Diese Steinkohle ist sehr unrein, sie enthält viel Schwefelkies, der in der ganzen Masse verbreitet ist, und hat eine glanzlose, ganz schwarze Farbe. Ihr Bruch ist ungleich, durchaus nicht schieferig. Bei der Calcination verändert sie ihre Gestalt nicht und die Stücke kleben nicht zusammen.

Pulver	braun
Dichtigkeit	1,410.

1,099 gaben 0,152 rothe Asche, die 0,114 Eisenoxydul und 0,038 Thonerde enthält. Verwandelt man bei der Berechnung 0,114 Eisenoxydul in Schwefelkies, so ergiebt sich 0,173, wodurch die Asche auf 0,211 steigt.

0,319 gaben 0,125 Wasser und 0,730 Kohlensäure.

Daraus lässt sich ableiten:

Wasserstoff	4,35
Kohlenstoff	64,28
Sauerstoff und Stickstoff	13,17
Asche	18,20
	100,00,

und nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,38
Kohlenstoff	78,32
Sauerstoff und Stickstoff	16,30
	100,00.

5 Gr. gaben 3,03 Coak.

Anthracit von Lamure.

Diese Glanzkohle kommt aus einer Grube der Commun Lamotte, im Bezirk Lamure, im Departement Isère. Sie findet sich in einem Gebirge, das nach der Natur der darin enthaltenen Fossilien zum Lias gerechnet werden muss, das aber zugleich die Pflanzenabdrücke des Steinkohlengebirges darbietet. Dieses Gebirge ist durch die Urgebirgsarten sehr in Unordnung gebracht und verrückt worden, und es ist sehr wahrscheinlich, dass dieselben einen sehr grossen Einfluss auf die Natur des Brennmaterials ausgeübt haben.

Die Glanzkohle von Lamure ist ausnehmend hart, etwas schwarzgrau und besitzt einen sehr schimmernden glasartigen Glanz. Ihr Bruch ist muschlig mit sehr scharfen Kanten. In

der Masse finden sich hier und da glanzlose, weit weniger harte Partien, welche oft kiesige Efflorescenzen enthalten. Die Analyse wurde mit dem glasartigen Theile angestellt.

Pulver	schwarzgrau
Dichtigkeit	1,362.

1,095 gaben 0,050 etwas ocherartiger Asche.

0,300 gaben 0,045 Wasser und 0,970 Kohlensäure.

Daraus ergiebt sich:

Wasserstoff	1,67
Kohlenstoff	89,77
Sauerstoff und Stickstoff	3,99
Asche	4,57
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	1,75
Kohlenstoff	94,07
Sauerstoff und Stickstoff	4,18
	100,00.

Bei dem Glühen verändert der Anthracit von Lamure sein Aussehen nur sehr wenig, er behält seinen Glanz, wird aber weit brüchiger.

5 Gr. liessen 4,50 Coak, woraus folgt:

Asche	4,6
Kohle	85,4
Flüchtige Substanzen	10,0
	100,0.

Anthracit von Macot in Tarantaise.

Dieser Anthracit findet sich in einer geologischen Lage, die der des Anthracites von Lamure ganz gleich ist, jedoch hat er keinen breiten flachmuschligen Bruch wie dieser.

Pulver	schwarzgrau
Dichtigkeit	1,919.

1,360 gaben 0,360 Asche.

0,328 gaben 0,027 Wasser und 0,848 Kohlensäure.

Daraus lässt sich ableiten:

Wasserstoff	0,92
Kohlenstoff	71,49
Sauerstoff und Stickstoff	1,12
Asche	26,47
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	1,25
Kohlenstoff	97,23
Sauerstoff und Stickstoff	1,52
	100,00.

5 Gr. gaben 4,60 Coak, woraus sich ableiten lässt:

Asche	26,5
Kohle	66,1
Flüchtige Substanzen	7,4
	100,0.

Steinkohle von Obernkirchen.

Diese Steinkohle bildet ein einziges kleines Lager von 0,40 Meter Mächtigkeit in der Mitte einer sehr mächtigen Sandsteinformation in dem Fürstenthum Schaumburg-Lippe in Westphalen. Die meisten deutschen Geologen betrachten diesen Sandstein als den Quadersandstein, der das obere Stockwerk der Liasformation bildet; andere dagegen sind geneigt, ihn als dem grünen Sandsteine entsprechend zu betrachten.

Die Steinkohle von Obernkirchen ist eine feste Schmiedekohle von vortrefflicher Qualität, sie bäckt sehr und erzeugt einen sehr aufgeblähten Coak. Man gebraucht sie fast ausschliesslich in den Hütten des nördlichen Deutschlands. In ihrem Aussehen nähert sie sich den Schmiedekohlen von Rive-de-Gier, blos ihr Glanz ist nicht so lebhaft; sie zerfällt sehr leicht in Klein.

Pulver	schwarzbraun
Dichtigkeit	1,279.

0,998 gaben 0,010 etwas gelblicher Asche, die mit den Säuren nicht aufbrauste.

I. 0,435 gaben 0,193 Wasser und 1,413 Kohlensäure.

II. 0,605 gaben 0,258 Wasser und 1,955 Kohlensäure.

Daraus lässt sich ableiten:

	I.	II.	Mittel.
Wasserstoff	4,93	4,74	4,83
Kohlenstoff	89,82	89,18	89,50
Sauerstoff und Stickstoff	4,25	5,08	4,67
Asche	1,00	1,00	1,00
	100,00	100,00	100,00,

und nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	4,88
Kohlenstoff	90,40
Sauerstoff und Stickstoff	4,72
	100,00.

5 Gr. gaben 3,89 Coak, woraus folgt:

Asche	1,0
Kohle	76,9
Flüchtige Substanzen	22,1
	100,0.

Steinkohle von Céral.

Dieses Brennmaterial bildet zwei ziemlich ausgedehnte Lager in den untern Schichten des untern Ooliths von Céral im Departement de l'Aveyron. Diese Kohle brennt sehr gut, sie wird zu Milhau, zu Sainte-Affrique und in der ganzen Umgegend zum Ziegelbrennen und in den Hütten gebraucht. In ihrem Aussehen ist sie den Steinkohlen mit langer Flamme des Steinkohlengebirges sehr ähnlich. Die Steinkohle von Céral ist sehr zerbrechlich, sie zertheilt sich in rhomboidische Bruchstücke. Diese Zerbrechlichkeit hängt davon ab, dass die Blätter der Steinkohle durch kleine kiesige Efflorescenzen getrennt sind. Sie giebt einen gesinterten metallisch glänzenden Coak. Die Bruchstücke der Steinkohle backen sehr gut.

Pulver	braun
Dichtigkeit	1,294.

1,473 gaben 0,160 gelbliche Asche, die mit den Säuren nicht aufbraust.

0,314 gaben 0,134 Wasser und 0,856 Kohlensäure.

Wasserstoff	4,74
Kohlenstoff	75,38
Sauerstoff und Stickstoff	9,02
Asche	10,86
	100,00,

und nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,32
Kohlenstoff	84,56
Sauerstoff und Stickstoff	10,12
	100,00.

5 Gr. gaben 2,92 Coak, woraus folgt:

Asche	10,9
Kohle	47,5
Flüchtige Substanzen	41,6
	100,0.

2) Oberes Stockwerk. Kreidegebirge.

Steinkohle von Saint-Girons.

Dieses Brennmaterial bildet sehr dünne Lager in den dem grünen Sandsteine entsprechenden Sandsteinbänken. Es ist ein sehr glänzender Gagat mit muschligem Bruche und sehr hart. Es sind lange Zeit Geschmeide und Schmucksachen daraus verfertigt worden. Es giebt einen metallisch glänzenden Coak, die Bruchstücke runden sich ab und backen ziemlich fest zusammen.

Pulver	braun
Dichtigkeit	1,316.

1,370 gaben 0,056 etwas eisenhaltige Asche, die mit den Säuren nicht aufbrauste.

0,2995 gaben 0,147 Wasser und 0,790 Kohlensäure, woraus folgt:

Wasserstoff	5,45
Kohlenstoff	72,94
Sauerstoff und Stickstoff	17,53
Asche	4,08
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,69
Kohlenstoff	76,05
Sauerstoff und Stickstoff	18,26
	100,00.

5 Gr. gaben 2,24 Coak, woraus folgt:

Asche	4,1
Kohle	40,7
Flüchtige Substanzen	55,2
	100,0.

Gagat von Sainte-Colombe.

Dieser Gagat war zu Geschmeide verarbeitet, er findet

sich in einem Lager, das mit dem des vorigen Brennmaterials Aehnlichkeit hat. Er giebt einen metallisch glänzenden Coak, die Stücken behalten ihre Gestalt, sie hängen aber sehr fest an einander.

Pulver	braun
Dichtigkeit	1,305.

1,014 gaben 0,009 eisenhaltige Asche.

0,2915 gaben 0,152 Wasser und 0,795 Kohlensäure.

Daraus lässt sich ableiten:

Wasserstoff	5,79
Kohlenstoff	75,41
Sauerstoff und Stickstoff	17,91
Asche	0,89
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,84
Kohlenstoff	76,09
Sauerstoff und Stickstoff	18,07
	100,00.

3,35 gaben 1,42 Coak, woraus folgt:

Asche	0,9
Kohle	41,5
Flüchtige Substanzen	57,6
	100,0.

Um die Tabellen nicht zu sehr zu vervielfältigen, werden wir die Brennmaterialien der Flötzgebirge in der nämlichen Tabelle mit denen der tertiären Gebirge zusammenfassen, deren Beschreibung sogleich folgt:

III. Brennmaterialien der tertiären Gebirge.

Lignit von den Rhônemündungen.

Dieser Lignit kommt fast in allen Theilen des tertiären Bassins vor, das im südlichen Frankreich der Süsswasserkalk einnimmt. Die analysirte Probe kommt aus der Grube von Grand-Rocher, in der Gemeinde Pengoin, nahe bei Aix im Departement der Rhônemündungen.

Dieser Lignit ist sehr schieferig, besitzt eine reine schwarze Farbe, ist sehr glänzend, das Holzgewebe lässt sich nicht mehr darin erkennen, ausgenommen in manchen weniger ver-

änderten Partien, die sich durch ihre braune Farbe unterscheiden. Sein Coak ist schwarzgrau, die Bruchstücke haben ihre Gestalt behalten und backen nicht zusammen. Er brennt mit einer sehr glänzenden und russigen Flamme.

Pulver	braun
Dichtigkeit	1,254.

1,325 gaben 0,178 grossentheils aus kohlensaurem Kalke bestehende Asche.

0,303 gaben 0,125 Wasser und 0,700 Kohlensäure, woraus sich ergiebt:

Wasserstoff	4,58
Kohlenstoff	63,88
Sauerstoff und Stickstoff	18,11
Asche	13,43
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,29
Kohlenstoff	73,79
Sauerstoff und Stickstoff	20,92
	100,00.

Diese Analyse lässt einigermaassen wegen des in der Asche enthaltenen kohlensauren Kalkes ungewiss, der bei der Verbrennung eine gewisse Menge Kohlensäure verloren haben kann. Der Kohlenstoff kann demnach um 0,50 bis 1,00 zu hoch angenommen worden sein.

5 Gr. gaben 2,45 Coak, woraus folgt:

Asche	13,4
Kohle	35,6
Flüchtige Substanzen	51,0
	100,0.

Lignit von Dax.

Dieser Lignit hat eine schöne schwarze Farbe, einen unebenen Bruch, wenig Glanz und kein Holzgewebe. Beim Glühen verändern die Stücken ihr Aussehen nicht und backen auch nicht an einander.

Pulver	braun
Dichtigkeit	1,272.

1,042 gaben 0,052 Asche, die mit den Säuren nicht aufbrauste.

0,304 gaben 0,153 Wasser und 0,775 Kohlensäure.
Daraus ergiebt sich:

Wasserstoff	5,59
Kohlenstoff	70,49
Sauerstoff und Stickstoff	18,93
Asche	4,99
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,88
Kohlenstoff	74,19
Sauerstoff und Stickstoff	20,13
	100,00.

5 Gr. gaben 2,58 Coak, woraus folgt:

Asche	5,0
Kohle	46,6
Flüchtige Substanzen	48,4
	100,0.

Lignit vom Meisner.

Dieser Lignit findet sich in einem Thonlager, das auf Muschelkalk ruht und den obern Theil des Plateau's des Meisners im Churfürstenthum Hessen-Cassel ausmacht. An einigen Stellen ist der Lignit mit einem Basaltlager bedeckt, das in der Achse des Gebirges zu Tage geht und sich auf dem Plateau ausbreitet. An diesen Stellen hat das Brennmaterial eine sehr auffallende Veränderung erlitten, es ist oft völlig verkohlt und theilt sich in prismatische Bruchstücke, die senkrecht auf der Ebene des Lagers sich befinden.

Die analysirte Probe ist äusserst glänzend, hat einen muscheligen Bruch und Aehnlichkeit mit dem schönsten Gagat, zerbricht aber leichter. Beim Glühen backen die Stücken ein wenig, aber ohne gesintert zu werden.

Pulver schwarzbraun
Dichtigkeit 1,351.

0,849 gaben 0,015 vollkommen weisser Asche.
0,300 gaben 0,131 Wasser und 0,778 Kohlensäure.
Daraus lässt sich ableiten:

Wasserstoff	4,85
Kohlenstoff	71,71
Sauerstoff und Stickstoff	21,67
Asche	1,77
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	4,93
Kohlenstoff	73,00
Sauerstoff und Stickstoff	22,07
	100,00.

5 Gr. gaben 2,47 Coak, woraus folgt:

Asche	1,8
Kohle	47,6
Flüchtige Substanzen	50,6
	100,0.

Lignit der Niederalpen.

Dieses Brennmaterial wird in einem Süsswasserkalke abgebaut. Es ist von guter Qualität und kann zum Schmieden gebraucht werden. Es ist sehr dicht, schwarz, hat einen fetten Glanz und giebt einen etwas aufgeblähten Coak.

Pulver	hellbraun
Dichtigkeit	1,276.

0,997 gaben 0,030 bedeutend eisenhaltiger Asche, die jedoch mit den Säuren nicht aufbrauste.

I. 0,300 gaben 0,140 Wasser und 0,760 Kohlensäure.

II. 0,305 gaben 0,143 Wasser und 0,772 Kohlensäure, woraus folgt:

	I.	II.	Mittel.
Wasserstoff	5,18	5,21	5,20
Kohlenstoff	70,05	69,99	70,02
Sauerstoff und Stickstoff	21,76	21,79	21,77
Asche	3,01	3,01	3,01
	100,00	100,00	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,36
Kohlenstoff	72,19
Sauerstoff und Stickstoff	22,45
	100,00.

5 Gr. gaben 2,55 Coak, woraus folgt:

Asche	3
Kohle	48
Flüchtige Substanzen	49
	100.

Lignit von Ellenbogen in Böhmen.

Dieser Lignit bildet ein mächtiges Lager in einem tertiären Thongebirge. Er wird zum Brennen des Porcellans gebraucht. Er ist dicht, gleichartig wie der Gagat, hat einen matten muschligen Bruch und schwarzbraune Farbe, sein Pulver aber ist hellbraun. Er giebt einen metallisch glänzenden sehr leichten Coak.

Pulver	röthlich-braun
Dichtigkeit	1,157.

1,490 gaben 0,074 gelblicher, aber keineswegs kalkhaltiger Asche.

0,302 gaben 0,203 Wasser und 0,806 Kohlensäure.

Hieraus lässt sich ableiten:

Wasserstoff	7,46
Kohlenstoff	73,79
Sauerstoff und Stickstoff	13,79
Asche	4,96
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	7,85
Kohlenstoff	77,64
Sauerstoff und Stickstoff	14,51
	100,00.

5 Gr. gaben 1,55 Coak, woraus sich ergiebt:

Asche	5
Kohle	26
Flüchtige Substanzen	69
	100.

Bituminöser Lignit der Insel Cuba.

Dieser Lignit ist äusserst bituminös, er bildet den Uebergang von den Ligniten zu den Erdharzen oder Asphalten. Seine geologische Lage ist uns unbekannt, alles aber lässt

vermuthen, dass er von tertiärer Formation sei. Seine Farbe ist ein sammetartiges Schwarz mit einem sehr fetten Glanze. Der Wirkung der Wärme unterworfen, schmilzt er leicht und lässt als Rückstand einen aufgeblähten, ausserordentlich leichten Coak.

Pulver	schwarz
Dichtigkeit	1,197.

1,243 gaben 0,049 Asche.

0,288 gaben 0,188 Wasser und 0,790 Kohlensäure, woraus sich ergiebt:

Wasserstoff	7,25
Kohlenstoff	75,85
Sauerstoff und Stickstoff	12,96
Asche	3,94
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	7,55
Kohlenstoff	78,96
Sauerstoff und Stickstoff	13,49
	100,00.

5 Gr. gaben 2,07 Coak, woraus folgt:

Asche	3,9
Kohle	37,5
Flüchtige Substanzen	58,6
	100,0.

Asphalt von Mexico.

Dieser Asphalt führt in Mexico den Namen Chapopote. Sein Lager ist unbekannt. Er ist schwarz, sehr glänzend und verbreitet einen äusserst starken und widrigen Geruch. Er schmilzt unter 100°.

Pulver	schwarz
Dichtigkeit	1,063.

1,000 gaben 0,028 aus quarzigen Körnern bestehende Asche.

0,301 gaben 0,252 Wasser und 0,862 Kohlensäure, woraus sich ergiebt:

Wasserstoff	9,30
Kohlenstoff	79,18
Sauerstoff und Stickstoff	8,72
Asche	2,80
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	9,57
Kohlenstoff	81,46
Sauerstoff und Stickstoff	8,97
	100,00.

5 Gr. gaben 0,58 eines sehr aufgeblähten Coaks, woraus folgt:

Asche	2,8
Kohle	8,8
Flüchtige Substanzen	88,4
	100,0.

Lignit von Griechenland.

Dieses Brennmaterial wird an den Ufern des Alpheus in Elis abgebaut. Es ist blätterig, hat dicke Blätter, eine matte schwarze Farbe und bietet viele Anzeigen vegetabilischer Organisation dar. Einige Stücke haben die Holzstructur noch ganz behalten. Beim Glühen verändern die Stücke ihre Gestalt nicht. Dieser Lignit findet sich in einem tertiären Gebirge, das mit dem Gebirge des Pariser Süsswasserkalks gleichzeitig ist.

Die analysirte Menge war zuvor mit sehr schwacher Hydrochlorsäure behandelt worden, um den in der Asche sehr reichlich vorhandenen kohlensauren Kalk zu entfernen.

Pulver	braun
Dichtigkeit	1,185.

1,319 gaben 0,119 etwas eisenhaltiger Asche.

0,300 gaben 0,135 Wasser und 0,664 Kohlensäure.

Wasserstoff	5,00
Kohlenstoff	61,20
Sauerstoff und Stickstoff	24,78
Asche	9,02
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,49
Kohlenstoff	67,28
Sauerstoff und Stickstoff	27,23
	100,00.

5 Gr. gaben 2,22 Coak, woraus folgt:

Asche	9,0
Kohle	35,4
Flüchtige Substanzen	55,6
	100,0.

Cölnische Umbra.

Dieses Brennmaterial bildet sehr mächtige Lager in der Mitte einer neuen Formation von Sand und Thon, die sich längs dem Rheine hin von Cöln bis Bonn erstreckt. Es ist zerreiblich, röthlich-braun, hat noch ausserordentlich deutliches Holzgewebe und giebt eine der Holzkohle ähnliche Kohle.

Pulver	rothbraun
Dichtigkeit	1,100.

1,365 liessen 0,075 einer eisenhaltigen Asche zurück, die mit den Säuren nicht aufbrauste.

0,301 gaben 0,135 Wasser und 0,689 Kohlensäure.

Wasserstoff	4,98
Kohlenstoff	63,29
Sauerstoff und Stickstoff	26,24
Asche	5,49
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,27
Kohlenstoff	66,96
Sauerstoff und Stickstoff	27,77
	100,00.

5 Gr. gaben 1,98 Coak, woraus folgt:

Asche	5,5
Kohle	34,1
Flüchtige Substanzen	60,4
	100,0.

Fossiles Holz von Usnach.

Dieses fossile Holz findet sich ziemlich reichlich in der Mitte eines Lignites in der Molasse von Usnach, an den Ufern

des Züricher Sees in der Schweiz. Diese Molasse ist, wie man glaubt, von späterer Formation als der Absatz des Gipsbeckens von Paris. Das Holzgewebe ist noch ganz vollkommen, seine Farbe ist ziemlich schwarzbraun. Es ist sehr hart und lässt sich nicht schneiden, es kann jedoch, wiewohl mit vieler Mühe, in einem Mörser zerstossen werden.

Pulver	hellbraun
Dichtigkeit	1,167.

0,685 gaben 0,015 etwas gelblicher Asche, die sich in den Säuren ohne merkliches Aufbrausen auflöste.

0,300 gaben 0,154 Wasser und 0,608 Kohlensäure, woraus sich ergiebt:

Wasserstoff	5,70
Kohlenstoff	56,04
Sauerstoff u. Stickstoff	36,07
Asche	2,19
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,83
Kohlenstoff	57,29
Sauerstoff	36,88
	100,00.

Bei den Brennmaterialien der tertiären Gebirge können wir drei Hauptarten unterscheiden:

1) Vollkommene Lignite, die kein Holzgewebe mehr haben;

2) Unvollkommene Lignite, bei denen sich das Holzgewebe mehr oder weniger erhalten hat;

3) Lignite, die in Erdharz übergehen.

Die Zusammensetzung der analysirten Lignite findet sich in folgender Tabelle vor, worin wir zugleich die Analyse der Brennmaterialien der Flötzgebirge aufgeführt haben.

Bezeichnung der Brennmaterialien.		Ort, wo sie herkommen.	Natur des Coaks.	Dichtigkeit.	Zusammensetzung.				Nach Abzug der Asche.				1000 At. Kohlenstoff sind verbunden mit Atomen	
					Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff u. Stickstoff.	Asche.	Coak, beim Glühen.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff u. Stickstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
Flötzgebirge.														
I. Unteres Stockwerk.	Anthracit	Lamure	pulverig	1,362	89,77	1,67	3,99	4,57	89,5	94,07	1,75	4,18	227	34
	desgleichen	Macot	desgleichen	1,919	71,49	0,92	1,12	26,47	88,9	97,23	1,25	1,52	156	12
	Steinkohlen	Obernkirchen	sehr aufgebl.	1,279	89,50	4,83	4,67	1,00	77,8	90,40	4,88	4,72	661	40
	desgleichen	Céral	gesintert	1,294	75,38	4,74	9,02	11,86	53,3	84,56	5,32	10,12	771	92
	desgleichen	Noroy	pulverig	1,410	63,28	4,35	13,17	19,20	51,2	78,32	5,38	16,30	841	159
II. Oberes Stockwerk	Gagat	Saint-Girons	gesintert	1,316	72,94	5,45	17,53	4,08	42,05	76,05	5,69	18,26	916	184
	desgleichen	Beicstat	desgleichen	1,305	75,41	5,70	17,91	0,89	42,00	76,09	5,84	18,07	941	182
Tertiäre Gebirge.														
I. Vollkommener Lignit.		Dax	pulverig	1,272	70,49	5,59	18,93	4,99	49,1	74,19	5,88	20,13	970	207
		Rhônemündungen	desgleichen	1,254	63,88	4,58	18,11	13,43	41,1	73,79	5,29	20,92	878	217
		Meisner	desgleichen	1,351	71,71	4,85	21,67	1,77	48,5	73,00	4,93	22,07	827	231
		Niederalpen	desgleichen	1,276	70,02	5,20	21,77	3,01	49,5	72,19	5,36	22,45	910	238
II. Unvollkommener Lignit.		Griechenland	analog der	1,185	61,20	5,00	24,78	9,02	38,9	67,28	5,49	27,23	1000	309
		Cöln	Holzkohle	1,100	63,29	4,98	26,24	5,49	36,1	66,96	5,27	27,77	964	318
		Usnach (fossil. Holz)	desgleichen	1,167	56,04	5,70	36,07	2,19	---	57,29	5,83	36,88	1247	492
III. Lignit, der in Erdharz übergeht. Asphalt.		Ellenbogen	aufgebläht	1,157	73,79	7,46	13,79	4,96	27,4	77,64	7,85	14,51	1238	143
		Cuba	desgleichen	1,197	75,85	7,25	12,96	3,94	39,0	78,96	7,55	13,49	1257	126
			desgleichen	1,063	79,18	9,30	8,72	2,80	9,0	81,46	9,57	8,97	1438	84

Betrachten wir die vorhergehende Tabelle und vergleichen sie mit der ersten, welche die Brennmaterialien des Kohlengebirges enthält, so finden wir, dass die Brennmaterialien der Flötzgebirge Zusammensetzungen zeigen, ähnlich denen der ältesten Gebirge, und dass in dem untern Stockwerk der erstern alle die Varietäten von Steinkohlen unterschieden werden können, die wir in dem eigentlichen Kohlengebirge bemerkt haben.

So zeigen die Anthracite von Lamure und Macot, die sich in dem Lias befinden, die gleiche Zusammensetzung wie die der Uebergangsgebirge.

Die Steinkohle von Obernkirchen, die sich in dem zu den obern Partien des Lias gerechneten Sandsteine befindet, zeigt die Zusammensetzung fetter und fester Steinkohlen, No. II. des Kohlengebirges.

Die Steinkohle von Céral, die sich in dem untern Oolith befindet, gehört vermöge ihrer Zusammensetzung wie ihrer metallurgischen Eigenschaften in die Classe No. IV., der fetten Steinkohlen mit langer Flamme.

Die Brennmaterialien des obern Stockwerkes der Flötzgebirge, d. h. des grünen Sandsteins oder der Kreide, nähern sich dagegen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung den Brennmaterialien der tertiären Gebirge oder der Lignite.

Die Zusammensetzung der Brennmaterialien der tertiären Gebirge weicht von der der ältern Gebirge darin ab, dass der Kohlenstoff sehr auffallend abnimmt und durch den Sauerstoff ersetzt wird. Die Zusammensetzung dieser Brennmaterialien nähert sich auch immer mehr der des grünen Holzes, ihre Kohle wird zugleich immer trockener. Der Gagat der Kreide giebt noch bei dem Glühen einen gesinterten Coak, während die Lignite der tertiären Gebirge nur eine nicht metallisch glänzende Kohle erzeugen, deren Bruchstücke ganz und gar nicht an einander hängen, und die sich mehr oder weniger der Holzkohle nähert.

Was so eben von den Brennmaterialien der tertiären Gebirge gesagt worden ist, lässt sich durchaus nicht auf die in Erdharz übergehenden Lignite anwenden. Diese geben im Gegentheil einen ausgezeichnet aufgeblähten, im Allgemeinen nicht sehr reichlichen Coak; sie unterscheiden sich aber durch

ihre sehr grosse Schmelzbarkeit, die zuweilen unter 100° schon stattfindet. Diese Gattung von Brennmaterialien weicht in ihrer Zusammensetzung von allen vorhergehenden durch die grosse Menge darin enthaltenen Wasserstoffes ab.

IV. Brennmaterialien von neuester Formation.

Torf von Vulcaire bei Abbeville.

Dieser Torf ist in seiner Umwandlung sehr weit vorgerückt, er zeigt jedoch hier und da einige Bruchstücke von Vegetabilien, die ihre Gestalt noch behalten haben. Seine Farbe ist sehr dunkelbraun.

Pulver braun.

1,500 gaben 0,123 Asche, welche bestand aus

0,090 kohlensaurem Kalk

und 0,033 Thon

0,123.

0,302 gaben 0,153 Wasser und 0,615 Kohlensäure, woraus sich ergiebt:

Wasserstoff	5,63
Kohlenstoff	56,31
Sauerstoff und Stickstoff	29,86
Asche	8,20
	100,00.

Diess giebt nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	6,13
Kohlenstoff	61,34
Sauerstoff und Stickstoff	32,53
	100,00.

Wir wollen nur bemerken, dass bei dieser Zusammensezzung eine geringe Ungewissheit stattfindet. Diese Ungewissheit beruht darauf, dass der Kalk in dem Torfe nicht mit Gewissheit als kohlensaurer Kalk sich vorfindet, sondern vielleicht in Verbindung mit einer organischen Säure, etwa Ulminsäure. Diess erhellt daraus, dass der Torf mit den Säuren nicht aufbraust. Nun müsste in diesem Falle der erhaltenen Kohlensäure diejenige hinzugefügt werden, die am Ende der Verbrennung mit dem Kalke in Verbindung geblieben ist, und es müsste bei der Asche nur der Kalk des kohlensauren Kal-

kes gerechnet werden. Wird diese Correction gemacht, so ergiebt sich:

Wasserstoff	5,63
Kohlenstoff	57,03
Sauerstoff und Stickstoff	31,76
Asche	5,58
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,96
Kohlenstoff	60,40
Sauerstoff und Stickstoff	33,64
	100,00.

Wir nehmen diese letztere Zusammensetzung an, die uns genauer als die erstere scheint.

Torf von Long bei Abbeville.

Dieser Torf ist im Ganzen dem vorigen ähnlich.

0,998 gaben 0,073 Asche, die bestand aus:

Kohlensaurem Kalk	0,064
Thon	0,009
	0,073.

0,300 gaben 0,160 Wasser und 0,622 Kohlensäure, woraus folgt:

Wasserstoff	5,93
Kohlenstoff	57,33
Sauerstoff und Stickstoff	29,42
Asche	7,32
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	6,40
Kohlenstoff	61,86
Sauerstoff und Stickstoff	31,74
	100,00.

Wir sehen uns genöthigt, hier eine Correction vorzunehmen, ähnlich der bei dem Torfe von Vulcaire, wir finden daher:

Wasserstoff	5,93
Kohlenstoff	58,09
Sauerstoff und Stickstoff	31,37
Asche	4,61
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	6,21
Kohlenstoff	60,89
Sauerstoff und Stickstoff	32,90
	100,00.

Torf von Champ-du-Feu bei Framont (Vogesen).

Dieser Torf ist in seiner Umwandlung nicht ganz so weit vorgerückt wie die vorhergehenden Varietäten, er enthält jedoch nur wenig unversehrte Pflanzen.

1,258 gaben 0,067 etwas gelbliche Asche, die nicht mit den Säuren aufbrauste.

0,300 gaben 0,165 Wasser und 0,627 Kohlensäure, woraus sich ergiebt:

Wasserstoff	6,11
Kohlenstoff	57,79
Sauerstoff und Stickstoff	30,77
Asche	5,33
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	6,45
Kohlenstoff	61,05
Sauerstoff und Stickstoff	32,50
	100,00.

Die folgende kleine Tabelle enthält die drei analysirten Torfvarietäten, womit ich die mittlere Zusammensetzung verschiedener Holzarten verbunden habe, wie sie sich aus den Analysen von Schoedler und Petersen ergiebt, so wie die Zusammensetzung der rothen Kohle von Bouchet, die bei der Fabrication des Pulvers gebraucht wird. Ich theile hier die Resultate dieser letztern Analyse mit:

1,230 gaben 0,010 Asche.

0,302 gaben 0,132 Wasser und 0780 Kohlensäure.

Hieraus lässt sich ableiten:

Wasserstoff	4,85
Kohlenstoff	71,42
Sauerstoff und Stickstoff	22,91
Asche	0,82
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	4,89
Kohlenstoff	72,01
Sauerstoff und Stickstoff	23,10
	100,00.

Bezeichnung des Brennmaterials.	Zusammensetzung.				Nach Abzug der Asche.		
	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Asche.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
Torf von Vulcaire	57,03	5,63	31,76	5,58	60,40	5,96	33,64
Torf von Long	58,09	5,93	31,37	4,61	60,89	6,21	32,90
Torf von Champ-du-Feu	57,79	6,11	30,77	5,33	61,05	6,45	32,50
Rothe Kohle von Bourdaine in Bouchet	71,42	4,85	22,91	0,82	72,01	4,89	23,10
Holz, mittlere Zusammensetzung	-	-	-	-	49,07	6,31	44,62

Die drei analysirten Torfvarietäten haben augenscheinlich dieselbe Zusammensetzung. Das Verhältniss zwischen der Anzahl der Atome Wasserstoff und Sauerstoff ist fast genau wie 3 : 1, während es bei dem unversehrten Holzstoffe 2 : 1 ist.

Die rothe Kohle von Bouchet enthält noch eine beträchtliche Menge Sauerstoff und Wasserstoff, und in ihrer Zusammensetzung kommt diese unvollkommene Kohle gewissen Ligniten sehr nahe.

Aufsuchung des Stickstoffes in einigen mineralischen Brennmaterialien.

Im Anfange dieser Abhandlung erwähnte ich, dass alle Steinkohlen eine kleine Menge Stickstoff enthielten und dass man sich leicht davon überzeugen könnte, wenn man sie mit ein wenig Aetzkali erhitze. Die sehr merkliche Entwicklung von Ammoniak, die in diesem Falle stattfindet, setzt das Dasein des Stickstoffes in dem Brennmaterial ausser Zweifel. Ich habe auch das mir am angemessensten scheinende Verfahren angegeben, diese kleine Menge Stickstoff mit Genauigkeit zu bestimmen. Ich werde jetzt die bei einigen Brennmaterialien erhaltenen Resultate mittheilen.

Anthracit von Lamure.

0,620 dieses Anthracites, bei 140° getrocknet, gaben 3,2 Kubikcentimeter Gas bei einer Temperatur von 25° und unter einem Drucke von 0,760. Als ich eine kleine Menge Sauerstoffgas in die Glocke hineingelassen hatte, wurde das Gas ein wenig roth, was beweist, dass eine Spur von Stickstoffoxyd darin war und dass folglich der Stickstoff etwas zu hoch angenommen wurde.

Nimmt man die gewöhnlichen Correctionen mit dem erhaltenen Gasvolumen vor, so findet sich:

Trocknes Gas bei 0° und bei 0,760 M. 2,85 K.-C.

was an Gewicht giebt:

Stickstoffgas auf 100 0,36.

Verbindet man dieses Resultat mit dem S. 145 erhaltenen, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung des Anthracites von Lamure:

Wasserstoff	1,67
Kohlenstoff	89,77
Sauerstoff	3,63
Stickstoff	0,36
Asche	4,57
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	1,75
Kohlenstoff	94,07
Sauerstoff	3,81
Stickstoff	0,37
	100,00.

Schmiedekohle von Grand'-Croix.

I. 0,860 bei 130° getrocknete Steinkohle gab 14,3 Kubikcentimeter Gas bei 25° und dem Drucke von 0,764. Dieses Gas wurde beim Zutritt einer geringen Menge Sauerstoffgas gleichfalls etwas roth, aber die Verminderung des Volumens, welche in diesem Falle stattfand, zeigte, dass die Menge des Stickstoffoxydes nur sehr schwach sein konnte.

Nach Anbringung der gewöhnlichen Correctionen findet man:

Gasvolumen bei 0° und unter einem Drucke von 0,760 12,7,
oder an Gewicht auf 100 Stickstoff 1,87.

II. 0,725 gaben 9,8 Kubikcentimeter Gas bei 25° und bei einem Drucke von 0,760. Dieses Gas wurde beim Vermischen mit Sauerstoff nicht roth.

Gasvolumen corrigirt bei 0° und 0,760 8,72
Stickstoff an Gewicht auf 100 1,53.

III. 0,743 gaben 11,2 Kubikcentimeter Gas bei 23° und bei einem Drucke von 0,757. Dieses Gas wurde bei Zutritt von Sauerstoffgas nicht mehr roth.

Gasvolumen corrigirt bei 0° und 0,760 10,00 K.-C.
Stickstoff an Gewicht auf 100 1,70.

Nehmen wir das Mittel von den erhaltenen drei Resultaten, so sehen wir, dass die Schmiedekohle von Rive-de-Gier 1,70 Stickstoff enthält. Die Zusammensetzung dieser Steinkohle ist also:

Wasserstoff	5,14
Kohlenstoff	87,45
Sauerstoff	3,93
Stickstoff	1,70
Asche	1,78
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,23
Kohlenstoff	89,04
Sauerstoff	4,00
Stickstoff	1,73
	100,00.

Steinkohle von Obernkirchen.

0,783 gaben 11,5 Kubikcentimeter Gas, welches beim Hineinlassen einiger Blasen Sauerstoffgas nicht roth wurde. Temperatur 24°, Druck 0,762.

Gasvolumen corrigirt bei 0° und 0,760 10,27
Stickstoff an Gewicht auf 100 1,66,

und die Zusammensetzung der Steinkohle von Obernkirchen ist dann:

Wasserstoff	4,83
Kohlenstoff	89,50
Sauerstoff	3,01
Stickstoff	1,66
Asche	1,00
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	4,88
Kohlenstoff	90,40
Sauerstoff	3,04
Stickstoff	1,68
	100,00.

Lignit von Ellenbogen.

0,870 gaben 12,5 Kubikcentimeter Gas bei 22° und bei einem Drucke von 0,760. Das Gas wurde bei Zutritt von Sauerstoffgas etwas roth, aber die Volumenverminderung war nur sehr schwach.

Gasvolumen corrigirt bei 0° und 0,760	12,15
Gewicht des Stickstoffes auf 100	1,77.

Wird dieses Resultat mit den S. 153 erhaltenen verbunden, so findet man als Zusammensetzung des Lignits von Ellenbogen:

Wasserstoff	7,46
Kohlenstoff	73,79
Sauerstoff	12,02
Stickstoff	1,77
Asche	4,96
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	7,85
Kohlenstoff	77,64
Sauerstoff	12,65
Stickstoff	1,86
	100,00.

Torf von Vulcaire bei Abbeville.

0,780 gaben 14,5 Kubikcentimeter Gas bei 25° und bei einem Drucke von 0,761. Dieses Gas wurde beim Zutritt des Sauerstoffgases nicht roth.

Gasvolumen corrigirt bei 0° und 0,760	12,91
Stickstoff an Gewicht für 100	2,09.

Zusammensetzung des Torfes von Vulcaire:

Wasserstoff	5,63
Kohlenstoff	57,03
Sauerstoff	29,67
Stickstoff	2,09
Asche	5,58
	100,00,

oder nach Abzug der Asche:

Wasserstoff	5,96
Kohlenstoff	60,40
Sauerstoff	31,43
Stickstoff	2,21
	100,00.

Diese Resultate sind hinreichend, um zu zeigen, innerhalb welcher Grenzen der Stickstoff in der Zusammensetzung der mineralischen Brennmaterialien verschieden ist. Die in den Anthraciten enthaltene Menge ist sehr gering, in den andern Brennmaterialien aber ist sie zwischen 1,5 und 2 auf 100 verschieden.

Bei den Tabellen über die mineralischen Brennmatertalien haben wir die Summe des Sauerstoffes und Stickstoffes als blossen Sauerstoff in den Columnen gerechnet, worin die atomistischen Verhältnisse zwischen dem Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff angegeben sind. Diese Verhältnisse sind folglich nicht ganz genau, aber der Unterschied ist höchst unbedeutend.

XX.

Beitrag zur Kenntniss der chemischen Bestandtheile des Perubalsams.

Von

W. Richter.

Behandelt man den Perubalsam mit Kalihydrat, dergestalt dass man auf 4 Theile Perubalsam einen Theil krystallisirten Kalihydrats nimmt, gelöst in einem Theil Wasser, und schüttelt man das Ganze in einem geräumigen Gefässe wohl unter einander

(das Zusammenreiben in einem Mörser muss vermieden werden, weil sonst das Ganze in einen emulsionsartigen Zustand übergeht, aus welchem sich das Oel schwer abscheidet), so entsteht augenblicklich eine Harzseife, welche sich in 2 bis 3 Theilen Wasser auflösen lässt. Nach einigen Stunden hat sich ein Oel abgesondert, welches, wenn man 2 Th. Wasser zur Auflösung angewandt hat, oben auf schwimmt, und wenn 3 Th. Wasser angewandt worden sind, zu Boden des Gefässes liegt. Das abgeschiedene Oel, wenn es mehrere Male mit Wasser abgewaschen worden ist, hat folgende Eigenschaften.

Es ist schwach gelb gefärbt, hat einen eigenthümlichen Geruch, den es grösstentheils einem anhängenden Harze verdankt, welches letztere schwach benzoëartig riecht. Von diesem Harze kann es befreit werden, wenn das Oel in Weingeist aufgelöst und derselbe bei offenen Gefässen im Wasserbade verdampft wird, wo sich das Harz zuerst abscheidet und an den Wandungen des Gefässes hängen bleibt. Der Geruch des also gereinigten Oeles erinnert an den Geruch frischer Wurzeln von Daucus Carota. Der Geschmack des gereinigten Oeles erinnert gleichfalls an das Arom genannter Wurzeln. Das spec. Gewicht des abgetrockneten Perubalsamöles ist bei 5° R. 1,116. Es ist fast unlöslich in Wasser, jedoch nimmt das Wasser davon Geruch und Geschmack an. Der Luft und den Sonnenstrahlen ausgesetzt, mit oder ohne Wasser, erleidet es keine Veränderung. Es kann nicht mit Wasser überdestillirt werden. Sein Kochpunct liegt höher als der Schmelz- und Sublimationspunct der Benzoësäure. Es scheint nicht anders destillirbar zu sein als dass sich ein Theil zersetzt und ein harziger harter Körper im Rückstand verbleibt, welcher weder in Weingeist noch in starker Kalilauge auflöslich ist. Das destillirte Oel ist ein klein wenig gefärbter geworden, aber übrigens ohne auffallende Zeichen einer bedeutenden Zerstörung. Wird das destillirte Oel mit Kalihydrat und Wasser in einem mit letzterm vollgemachten und verpfropften Gefässe 8 bis 14 Tage ruhig hingestellt, so verändert es seinen Geruch und riecht ganz wie Bittermandelöl. Diese Erscheinung kann aber nicht mit undestillirtem Oel hervorgebracht werden. Wird destillirtes oder undestillirtes Oel mit Schwefelsäure behandelt, so verharzt sich ein Theil des Oeles, während ein an-

derer Theil mit der Schwefelsäure eine Verbindung eingeht, welche der Schwefelbenzoësäure ähnlich und in Wasser löslich ist, der harzige Rückstand wird blos von Aether gelöst. Mit rauchender Salpetersäure verdicken sie sich, und bei der Verdünnung des Ganzen mit Wasser, wo sich Oel und Säure trennt, wird ein schwacher Geruch nach Bittermandelöl verspürt.

Das Perubalsamöl ist kein einfaches Oel, sondern besteht aus 2 verschiedenen Oelen. Diese werden getrennt, indem man einen Theil des Oeles bei 5° R. mit 2 Theilen 75procentigem Alkohol tüchtig unter einander schüttelt und, nachdem das unlösliche Oel sich vollkommen abgesetzt hat, die klare darüber stehende Flüssigkeit abgiesst, welche nun das leichter lösliche Oel enthält. Diess Verfahren ist so lange zu wiederholen, bis zuletzt bei einiger Ruhe das schwerlösliche Oel unter der Behandlung zu einem krystallinischen Körper gesteht.

Das zurückgebliebene Oel, welches bei 10° R. flüssig wird und braun aussieht, nenne ich Myroxylin und das in der alkoholischen Auflösung enthaltene, welches beinahe farblos ist, Myriospermin.

Myroxylin.

Wird das zurückgebliebene braune Oel in absolutem Alkohol bei Anwendung von einiger Wärme gelöst und diese Auflösung dem Gefrierpuncte ausgesetzt, so scheidet sich sehr bald etwas Oel aus, welches alle Unreinigkeiten, die noch in dem Oel waren, mit niedergerissen hat. Wenn diess geschehen, giesst man sogleich die hellgelbe Flüssigkeit davon ab und verdampft den Alkohol unter etwas Wasserzusatz.

Das Myroxylin, vollkommen von Alkohol befreit, krystallisirt bei einer Temperatur von 5° R. sehr leicht wie ein talgartiger Körper, mit der Bemerkung, dass sich im Anfange rosettartig dicht zusammengehäufte Krystalle bilden. Löst man diess Oel bei + 10° R. in 2 Theilen absolutem Alkohol und setzt die Lösung einer Temperatur von — 5° bis 10° R. aus, so krystallisirt das Myroxylin in blumenkohlähnlichen Massen, welche die Hälfte ihres Gewichts Alkohol enthalten, denselben aber bei einer Temperatur von + 10° R. wieder fahren lassen, so dass sich Oel und Alkohol in 2 Schichten trennen. Wird das Oel in 75procentigem Alkohol unter Beihülfe von Wärme gelöst

und dann derselben Kälte ausgesetzt, so erfolgt zwar auch eine Krystallisation, aber höchst unvollständig; es setzt sich Oel ab, welches krystallisirt, es folgt eine blumenkohlähnliche Krystallisation und zuletzt krystallisirt der Rest in kleinen Spiesschen, welche nicht zusammenhängen, keinen Krystallisationsalkohol enthalten und sich bei mittlerer Temperatur zu Pulver reiben lassen, also ein durch den Alkohol verändertes Myroxylin sind. Diese letztere Veränderung geht am besten bei dem Gefrierpuncte vor sich, indem, wenn die alkoholische Lösung mehrere Tage trübe und ruhig dagestanden, man blos einige wellenförmige Schwenkungen zu machen braucht, wo alsdann genannte kleine Spiesschen in grosser Menge zum Vorschein kommen. Durch Uebergiessen mit rauchender Salpetersäure scheint es wieder in seinen vorigen Zustand überzugehen, d. h. es schwimmt wieder wie ein Oel auf der Säure. Das specifische Gewicht des Myroxylins ist 1,111. Es ist diess der Körper, welcher, wenn er mit erhitztem Kalihydrat oder mit Kalihydrat und Alkohol behandelt wird, die Myroxylinsäure unter gleichzeitiger Bildung eines Harzes erzeugt. Er kann daher auch Myroxyl genannt werden.

Myriospermin.

Die oben angeführte alkoholische Flüssigkeit, welche das weisse leichtlösliche Oel des Perubalsams enthält, beraubt man des Alkohols, wobei im Rückstande das Myriospermin verbleibt. Es besitzt ein stark lichtbrechendes Vermögen. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,090. Wird das Myriospermin in 75-procentigem Alkohol bei 5° R. gelöst und diese Lösung eine Nacht hindurch einer Temperatur von 8° bis 10° R. ausgesetzt, so setzt sie reichlich längliche, zugespitzte, büschelförmig zusammengehäufte Krystalle ab, welche bei dieser Temperatur das gleiche Gewicht Alkohol als Krystallisationsalkohol enthalten. Bei einer Temperatur von 5° R. zergehen diese Krystalle und es trennen sich Alkohol und Oel in zwei Schichten. Aus absolutem Alkohol krystallisirt es aber bei dieser Temperatur nicht, sondern es scheidet sich der Ueberschuss des Oeles aus ohne Zeichen einer Krystallisation. Das Oel an und für sich gerinnt bei einer Temperatur von 10° bis 15° R. mit undeutlicher Krystallisation zu einem weissen fettartigen Körper.

Es ist diess der Körper, welcher, wenn er mit erhitztem Kalihydrat oder mit Kalihydrat und Alkohol behandelt wird, die Myriosperminsäure mit gleichzeitiger Bildung eines Harzes erzeugt. Er kann daher auch Myriospermyl genannt werden.

In der alkoholischen Flüssigkeit bei der Trennung des Oeles verblieben: Benzoësäure, Myroxylinsäure, Myriosperminsäure, [a]Perubalsamharzsäure, [b]Perubalsamharzsäure, Myroxoïn und Perubalsamaromin. Sie werden getrennt, indem man die alkalische braune Flüssigkeit behutsam mit Chlorwasserstoffsäure dergestalt zersetzt, nach vorhergegangener Verdünnung der alkalischen Flüssigkeit mit etwas Wasser, bis über dem Niederschlag eine ganz schwach gelbe, fast wasserhelle Flüssigkeit steht, welche aber gleichwohl noch etwas ausfällbare Materie enthält und vor der Hand nicht mit ausgefällt werden darf. Wenn diess geschehen, bringt man das Ganze auf ein Seihetuch und presst zuletzt den Niederschlag gut aus. Der ausgepresste Niederschlag enthält: Myroxylinsäure, Myriosperminsäure, [a]Perubalsamharz und [b]Perubalsamharzsäure und etwas Benzoësäure. Die Flüssigkeit enthält Myroxoïn, Perubalsamaromin, benzoësaures Kali, vielleicht auch wohl myriosperminsaures Kali und Chlorkalium.

Der Niederschlag wird mit einer hinreichenden Menge Wasser ausgekocht, und diess einigemal, bis er zuletzt keine Krystalle mehr nach dem Erkalten der abfiltrirten Flüssigkeit liefert. In Auflösung gehen, während das Wasser kocht, Myroxylin und Myriosperminsäure und etwas Weniges an Benzoësäure; unlöslich aber verbleiben die [a]Perubalsam- und [b]Perubalsamharzsäuren als Rückstand. Die Harzsäuren werden getrennt durch Ausziehung mit kaltem Alkohol. [a]Perubalsamharzsäure ist leicht löslich und [b]Perubalsamharzsäure unlöslich in kaltem Alkohol. Wie Benzoësäure, Myroxylin- und Myriosperminsäure von einander getrennt werden, wird später gezeigt werden bei der Bereitung dieser Säuren.

Die Flüssigkeit, welche Myroxoïn, Perubalsamaromin u. s. w. enthält, wird im Wasserbade abgedampft, der überflüssigen Feuchtigkeit beraubt und zuletzt mit kaltem Aether behandelt, welcher daraus auszieht das Perubalsamaromin. Die ätherische

Flüssigkeit liefert, von Aether befreit, das Perubalsamaromin, in Gestalt eines braunen Oeles, welches von äusserst angenehmem Vanille-Geruch ist und im Anfange einen beissenden Geschmack wie Nelkenöl besitzt, welcher aber nach und nach in angenehmen Vanille-Geschmack übergeht. Es verseift sich nicht so leicht mit Kalilauge, sondern wird erst nach langer Zeit auch bei Wärmeanwendung in ein Harz verwandelt; die darunter stehende Lauge lässt bei der Versetzung mit Säuren keine Abscheidung irgend eines Stoffes gewahr werden.

Das Myroxoïn gewinnt man, wenn man den nach der Behandlung mit Aether verbliebenen Rückstand vollkommen mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, den erhaltenen Niederschlag erst mit kaltem Alkohol auszieht, welcher die Säuren aufnimmt, und hierauf mit Wasser oder Alkohol auskocht und die Flüssigkeit einengt und erkalten lässt, wobei das Myroxoïn in ganz kleinen Nadeln auskrystallisirt. Die Krystalle können mit Blutlaugenkohle und kochendem nicht zu starkem Alkohol vollkommen farblos erhalten werden. Es löst sich in Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe auf.

Bereitung der Myroxylin- und Myriospermin-Säure.

Sie werden aus dem Perubalsam hergestellt, indem man denselben mit einem halben Theile krystallisirten Kalihydrats und 4 bis 5 Theilen höchst rectificirten Weingeistes in einem schicklichen Gefässe einer unterbrochenen gelinden Digestion aussetzt, bis zuletzt das Ganze beim Erkalten wie gelatinirt aussieht. Langsamer, aber mit vollkommener Krystallisation geht dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur auch vor sich, und diess gleichviel ob in voll- oder nicht vollgemachten Gefässen. Es wird hierauf wieder durch Wärme flüssig gemacht, etwas Wasser zugesetzt und das Ganze einer Destillation zur Wiedergewinnung des Alkohols unterworfen. Der Rückstand wird mit einer Säure zersetzt und der Niederschlag zu wiederholten Malen mit Wasser ausgekocht, bis nach dem Erkalten in der abfiltrirten Flüssigkeit keine Krystalle mehr erscheinen. Die Krystalle werden gesammelt, abgewaschen und getrocknet. Hierauf werden die Krystalle in einen kurz abgesprengten weithalsigen Kolben gegeben, welcher mit einer Papierdute als Auf-

fangegefäss der Benzoësäure versehen ist. Nach dieser Beschickung werden im Sandbade die Säuren dergestalt erhitzt, bis alle Benzoësäure ausgetrieben und in der Papierdute sublimirt ist, welches man daran erkennt, wenn zuletzt die Säuren anfangen zu destilliren und Fettflecken in der Papierdute entstehen. Das Ganze wird nun so schnell als möglich abgekühlt, damit nicht unnütz von den Säuren verloren geht. Hierauf nach völliger Erkaltung wird der Rückstand im Kolben mit kaltem Alkohol ausgezogen, welcher die Säuren aufnimmt, wobei im Rückstande gewöhnlich etwas Myroxoin verbleibt. Die filtrirte alkoholische Flüssigkeit wird hierauf durch Verdampfung des Alkohols so eingeengt, dass ungefähr der Alkohol das 3fache Gewicht der angewandten Säuren beträgt. Man versetzt zuletzt die Säuren mit Kalihydrat bis zum Ueberschuss. Durch dieses Verfahren, wenn alles erkaltet ist, krystallisirt das myroxylinsaure Kali in ganz kleinen Spiesschen aus. Wenn alles auskrystallisirt ist, bringt man das Ganze auf ein feines Seihetuch, wäscht die Krystalle mit Alkohol ab und presst sie stark aus. Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche das myrioſperminsaure Kali enthält, wird des Alkohols beraubt, in Wasser gelöst, mit Essigsäure das überschüssig vorhandene Kali neutralisirt, zum Kochen erhitzt und mit Blutlaugenkohle entfärbt. Diese Kalisalze, durch irgend eine Säure zersetzt, liefern als einen vollkommen weissen Niederschlag genannte Säuren, welche durch Umkrystallisirung rein erhalten werden.

Die Myroxylinsäure hat folgende Eigenschaften: Sie hat ein silberweisses Ansehen, krystallisirt in länglichen Blättchen und besitzt im Anfange so gut wie gar keinen Geschmack, welcher sich erst nach langer Zeit durch ein stechendes Gefühl auf der Zunge zu erkennen giebt. Sie ist destillirbar und gesteht noch im Retortenhalse zu einer krystallinischen Masse. Sie löst sich in kaltem Wasser so gut wie fast gar nicht auf, ist aber ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser. Sie enthält kein Krystallisations-Wasser. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol. Sie effloreſcirt wie Benzoësäure in talgartig anzufühlenden Auswüchsen an den Rändern der Gefässe aus der alkoholischen Lösung. Gewöhnliche Salpetersäure übt selbst in der Wärme keinen merklichen Einfluss auf diese Säure.

Wird sie aber mit rauchender Salpetersäure behandelt, dergestalt dass man das Gemenge schwach erwärmt, so wird in kurzer Zeit eine Einwirkung bemerkt, begleitet mit gährungsartiger Aufwallung, Erhitzung, Ausstossung vielen Salpetergases und Bildung eines Oeles, welches wie Bittermandelöl riecht und eine grünlich-gelbe Farbe besitzt. Mit Schwefelsäure geht sie in eine Verbindung ein analog der Schwefelbenzoësäure, welche Säure in breiten Krystallen anschiesst.

Das myroxylsaure Kali schiesst aus dem Alkohol, wie schon angeführt, in kleinen nadelförmigen Spiesschen an und ist unlöslich in kaltem Alkohol. Getrocknet erscheint es mit Atlas-Glanz. Im Wasser ist es sehr leicht löslich, und wird bei gelinder Wärme die Salzlösung abgedampft, so krystallisirt es in blumenkohlähnlichen Massen, welche längs den Wänden des Gefässes hinlaufen, auf dem äussersten Rande kleine Häufchen bilden, aus welchen kleine silberweisse spiessige Krystalle heraus stehen. Das Silbersalz, erhalten aus neutraler salpetersaurer Silberoxydlösung und chemisch reinem neutralem myroxylsaurem Kali, ist ein voluminöser Niederschlag. Es ist fast unlöslich in kochendem Wasser, jedoch färbt sich das Wasser im Sonnenlicht braun. Zehn Gran des wohlausgetrockneten Silbersalzes hinterliessen bei der Verbrennung, welche ganz ruhig, ohne vorhergehenden Fluss und langsam von Statten ging, wobei aber, nachdem auf der Oberfläche alles Silber regulinisch hergestellt war, die Masse trotz dem umgewandt werden musste, weil auf der untern Fläche, welche mit dem Glase in Berührung gestanden, noch unvollkommen verbrannte Kohle vorhanden, 4,25 Gran metallisches Silber, welches sich leicht ausplatten liess.

Es besteht also das myroxylinsaure Silberoxyd im Hundert aus 45,70 Silberoxyd und 54,30 Myroxylinsäure. Ferner liefern 4,25 metallisches Silber mit Chlor 5,31 Chlorsilber. Es ist daher das Atom des myroxylsauren Silberoxydes 3379,002, dieses enthält 1451,61 Silberoxyd, folglich ist das Atom der Säure 1927,392 und ihre Sättigungscapacität 5,18.

Die Myriosperminsäure hat folgende Eigenschaften: Sie hat ein silberweisses Ansehen, krystallisirt in ganz kleinen Schüppchen und besitzt im Anfange auf der Zunge fast gar keinen Geschmack; erst nach einiger Zeit kommt ein stechen-

des Gefühl, welches zu gleicher Zeit an das Arom des Zimmtes erinnert. Sie ist destillirbar und gesteht gleichfalls im Retortenhalse wie die Myroxylinsäure zu einer krystallinischen Masse. Wird sie in grosser Quantität in Sublimationsgefässen erhitzt, welche mit einer grossen Papierdute versehen sind, so ist man im Stande, bei guter Leitung des Feuers einen Theil sublimirt zu erhalten gleich einem wollig schuppigen Gewebe. Sie löst sich leicht in Alkohol. Sie effloreseirt aus der alkoholischen Auflösung in Form einer schuppigen Masse, welche sich talgartig anfühlt. Gewöhnliche Salpetersäure ist ganz ohne Wirkung darauf. Rauchende Salpetersäure, mit ihr gelind erwärmt, bringt eine ganz schwache Wirkung hervor, es wird kein Oel gebildet und nur erst nach der Verdünnung mit Wasser nimmt man einen ganz schwachen Geruch nach Bittermandelöl und Zimmt wahr. Mit Schwefelsäure geht sie gleichfalls in eine Verbindung ein analog der Schwefelbenzoësäure.

Das myriosperminsaure Kali bildet sehr undeutliche kleine Krystalle bei der langsamen Verdampfung der wässrigen Lösung. Es ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser wie auch in Alkohol. Das myriosperminsaure Silberoxyd, erhalten aus neutraler salpetersaurer Silberoxydlösung und chemisch reinem myriosperminsaurem Kali, ist ein voluminöser Niederschlag. Es ist fast unlöslich in kochendem Wasser, jedoch färbt sich das damit abgekochte Wasser im Sonnenlichte braun. Zehn Gran des wohl ausgetrockneten Silbersalzes hinterliessen 4,50 metallisches Silber bei der Verbrennung, welche mit vorhergehendem Fluss und heftiger Gasentwickelung von Statten ging, so dass das Feuer ganz vorsichtig geleitet werden musste, wobei übrigens aber kein Prasseln, wohl aber ein Geruch nach Zimmt bemerkbar war. Es besteht also dieses Salz im Hundert aus 48,30 Silberoxyd und 51,70 Myriosperminsäure. Ferner liefern 4,50 metallisches Silber mit Chlor 5,97 Chlorsilber. Es ist daher das Atom des myriosperminsauren Silberoxydes 3005,46, folglich das Atom der Säure 1553,85 und ihre Sättigungscapacität 6,43.

XXI.

Versuche über die Wärme oder Kälte, welche durch das Auflösen der Salze im Wasser erzeugt wird.

Von

Thomas Thomson.

(Records of general science. Vol. IV. No. XIX. Juli 1836. S. 40.)

300 Gran gepulvertes krystallisirtes kohlensaures Natron wurden in 1000 Gran Wasser von 59° in ein Glas gebracht und die Mischung wurde wohl umgerührt, bis sich das Salz gelöst hatte, worauf das Thermometer auf 43° oder um 16 Grad fiel.

Das Krystallwasser in 300 Gran kohlensauren Natrons beträgt 187½ Gran, was 1/7 von 1300 Gran, als der gesammten Menge der Flüssigkeit und des Salzes, beträgt. Nun würde das Krystallwasser, wenn es flüssig wird, 140° Wärme absorbiren; daher hätte die Temperatur 1/7 von 140 oder 20° sinken sollen. Sie fiel aber blos 16°. Der Unterschied rührt von der Menge von Wärme her, die das Glas hergiebt, was natürlich verhindert, dass die Temperatur so tief herabsinkt, als es sonst geschehen sein würde.

300 Gran gepulvertes wasserfreies kohlensaures Natron wurden in 1000 Gran Wasser von der Temperatur 57,5° gebracht und mit einem Thermometer umgerührt, bis die Temperatur nicht mehr stieg. Das Thermometer stieg von 57,5° bis 79,5° oder 22°. Bei einem andern Versuche von 61° bis 82,5 oder 21,5°. Es blieben 7,7 Gran Salz unaufgelöst. Das Krystallwasser scheint von diesem Salze zuerst absorbirt worden zu sein; daraus lässt sich die Erhöhung der Temperatur erklären. Dieses Wasser beträgt 182½ Gran oder etwa 1/7 des Salzes und Wassers. Daher sollte die Erhöhung der Temperatur 1/7 von 140 oder 20° betragen. Sie ist etwas höher, wovon der Grund darin liegen mag, dass die Kugel des Thermometers sich auf dem Boden des Gefässes befand, wo sich das Salz auflöste, und daher mochte wahrscheinlich die Temperatur an dieser Stelle etwas höher sein als an der Oberfläche der Flüssigkeit.

Das specifische Gewicht des wasserfreien kohlensauren Natrons ist 2,640.

Das specifische Gewicht einer gesättigten Auflösung kohlensauren Natrons bei 80° Temperatur beträgt 1,2291.

Sie besteht aus:

Wasser	1000,0
Wasserfreiem Salz	292,3
	1292,3.

Das Mittel des specifischen Gewichts einer solchen Mischung beträgt 1,1647. Das specifische Gewicht der Auflösung aber ist 1,2291. Sie ist daher viel dichter als das Mittel. Daraus lässt es sich zum Theil erklären, warum die Temperatur grösser ist als sie nach der Theorie sein sollte.

2) 300 Gran gepulvertes krystallisirtes schwefelsaures Natron wurden in 1000 Gran Wasser von 57,5° gebracht und die Mischung wurde mit einem Thermometer umgerührt, bis das ganze Salz sich aufgelöst hatte. Es verfloss ein längerer Zeitraum, ehe sich das Salz auflöste, als zur Auflösung des kohlensauren Natrons erforderlich war. Das Thermometer fiel auf 45,5° oder um 12°.

300 Gran gepulvertes wasserfreies schwefelsaures Natron wurden in 1000 Gran Wasser von 61,5° Temperatur gebracht, die Mischung wurde mit einem Thermometer umgerührt. Die Temperatur stieg auf 65,5 oder um 4°. Diese Temperatur blieb fast eine halbe Stunde unverändert, woraus erhellt, dass das Salz während dieser ganzen Zeit Wärme hergab.

Die Menge des aufgelösten Salzes betrug 165,8 Gran; die zurückbleibende feste Menge betrug daher 134,2 Gran.

Das specifische Gewicht des wasserfreien schwefelsauren Natrons ist 2,640.

Das specifische Gewicht einer gesättigten Auflösung des schwefelsauren Natrons bei 61,5° ist 1,1549.

Nun ist das Mittel des specifischen Gewichts einer Mischung von 1000 Gran Wasser von 61,5° und 165,8 Gran wasserfreien schwefelsauren Natrons 1,0959. Die Auflösung ist daher weit dichter als das Mittel.

3) 300 Gran gepulverte krystallisirte schwefelsaure Magnesia wurden in 1000 Gran Wasser von 56,5° gebracht und mit einem Thermometer umgerührt. Die Auflösung erfolgte

äusserst schnell, aber unvollständig. Das Thermometer fiel von 56,5° bis auf 51° oder um 5½°.

4) 300 Gran gepulvertes krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul wurden in 1000 Gran Wasser von 58° Temperatur gebracht und die Mischung umgerührt, bis sich das Salz auflöste. Das Thermometer fiel von 58 bis 53,5° oder um 5½°, so dass die durch die Auflösung der schwefelsauren Magnesia und des schwefelsauren Eisenoxyduls entwickelte Kälte ziemlich dieselbe ist.

Die Menge des Krystallwassers in 300 Gran jedes dieser Salze ist folgende:

	Gran:
Kohlensaures Natron	187,50
Schwefelsaures Natron	166,66
Schwefelsaure Magnesia	153,65
Schwefelsaures Eisenoxydul	135,96.

Nun verhalten sich diese Zahlen zu einander fast wie 37½, 33⅓, 30¾, 27⅕, während die durch Auflösung jedes Salzes erzeugte Kälte 16°, 12°, 5½°, 5½° betrug.

Wir sehen, dass diese beiden Verhältnisse nicht gleich oder auch nur einander analog sind. Es erhellt daraus, dass die blosse Kenntniss des Krystallwassers und der Auflöslichkeit des Salzes nicht hinreicht, uns in den Stand zu seczen, den Grad der durch seine Auflösung im Wasser zu erzeugenden Kälte vorauszusagen. Es hängt hierbei viel von der Geschwindigkeit des Auflösens ab. Daher kommt es, dass mehr Kälte erzeugt wird, wenn man Salze in verdünnten Säuren auflöst, weil dadurch die Geschwindigkeit des Auflösens bedeutend vermehrt wird.

XXII.

Ueber Erzeugung von Ammoniak während der Oxydation des schwefelsauren Eisenoxyduls bei der Berührung mit der Luft.

Von

M. Sarzeau zu Rennes.

(Journal de Pharmacie, Mai 1837. S. 218.)

Es werden seit einiger Zeit Pillen bereitet, indem eine Mischung von schwefelsaurem Eisenoxydul und kohlensaurem

Natron gemacht wird, die man nachher in ein Pulver ohne Wirkung vertheilt. Ein Pharmaceut wurde bei Bereitung dieses Präparates gewahr, dass die Masse nach Ammoniak roch. Er machte sogleich eine andere Mischung aus neuen Substanzen, da sie aber diessmal keinen Ammoniakgeruch hatte, so betrachtete er das, was ihm das erste Mal begegnet war, als zufällig. Ob ich gleich diese Ansicht annahm, so nahm ich mir doch vor, zu untersuchen, ob bei der Oxydation des schwefelsauren Eisenoxyduls bei der Berührung mit der Luft nicht eine Erscheinung vorkäme, analog der, die Austin und Chevalier bei der Oxydation des Eisens unter den nämlichen Umständen beobachtet haben.

Ich verschaffte mir einige Proben dieses Salzes; die Krystalle waren mit einer mehr oder weniger grossen Menge Rost ganz bedeckt. In einem gläsernen Mörser gepulvert, mit einem Ueberschusse von Aetzkali gemischt, indem die Wirkung durch ein wenig Wasser unterstützt wurde, gaben sie sogleich Ammoniakdämpfe von sich, die sich selten durch den Geruch zu erkennen gaben, aber bei Annäherung einer mit nicht rauchender Salpetersäure befeuchteten Röhre sehr merklich wurden. Diese Erzeugung des Ammoniaks dauerte fort, bis dass der grössere Theil des Eisenoxyduls in Eisenoxyd übergegangen war, was sich leicht erkennen liess, wenn von Zeit zu Zeit die Oberflächen vermittelst eines Pistills erneuert wurden. Um mich zu überzeugen, ob die beobachteten weisslichen Dämpfe in diesem Falle von der Anwesenheit des Ammoniaks herrührten, wurden 400 Grm. einer dieser Proben in einem verschlossenen Apparate behandelt, der sich in ein Fläschchen endigte, in welches Wasser gebracht wurde, das mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert war. Nach Beendigung der Operation und nach Abdampfung der Chlorwasserstoffsäure enthaltenden Flüssigkeit erhielt ich eine beträchtliche Menge eines Salzes, das mit Aetzkali einen lebhaften Ammoniakgeruch entwickelte.

Andre Proben von schwefelsaurem Eisenoxydul, die erst kurz zuvor bereitet worden waren, keine Spur von Rost zeigten und deren Krystalle sehr schön und durchsichtig waren, wurden wie die erstern behandelt. Sie gaben nicht sogleich Ammoniakdämpfe, es war blos Wasserdampf, erzeugt durch

die erhöhte Temperatur der Mischung. Sobald aber die Oxydation der Oberfläche stattfand, zeigten sich Ammoniakdämpfe und fuhren nachher fort, wie bei den erstern Proben.

Aus diesen Thatsachen kann man schliessen, dass bei der Oxydation des schwefelsauren Eisenoxyduls bei der Berührung mit der Luft eine Ammoniakbildung stattfinde, und dass durch Zersetzung dieses Salzes vermittelst eines ätzenden Alkali's, in dem Maasse wie die Oxydation weiter schreitet, sich gleichfalls dieses Alkali erzeugt.

XXIII.

Ueber den Zinngehalt des schwefelsauren Eisenoxyduls und den nachtheiligen Einfluss desselben bei der Aufsuchung des Arseniks in gerichtlichen Fällen.

Von

M. Sarzeau zu Rennes.

(Journal de Pharmacie. Decbr. 1837.)

Die Gegenwart einer kleinen Menge von Zinn im schwefelsauren Eisenoxydul ist in chemischer Beziehung von keinem grossen Interesse. Aber die Umstände, unter denen ich dasselbe auffand, scheinen mir demselben eine ziemliche Wichtigkeit in der gerichtlichen Medicin gegeben zu haben. Ich mache diese kurze Abhandlung bekannt, um eine von den Ursachen, welche bei der gerichtlichen Untersuchung so oft Zweifel und Verwirrung herbeiführen, zu beseitigen.

Gegen das Ende des Monats Juni wurde ich bei einer Arsenikvergiftung zugezogen; der Kranke war mit Eisenoxydhydrat behandelt worden. Die Menge der zu untersuchenden Substanzen, welche der Kranke durch Erbrechen von sich gegeben hatte, war nur gering; man bemerkte darunter Brod und geronnene Milch. Nachdem ich diese Substanzen in einem gläsernen Mörser zerrieben hatte, um einen ganz feinen Brei zu erhalten, zerrührte ich sie in destillirtem Wasser und liess darauf einen Strom von Chlor so lange einwirken, bis sie farblos und völlig damit gesättigt waren. Nun wurde die Flüssigkeit einige Stunden lang in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel

stehen gelassen, von Zeit zu Zeit geschüttelt und dann filtrirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde zum Kochen gebracht, um das überschüssige Chlor zu entfernen; sie war sauer; mit schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak behandelt, gab die Flüssigkeit einen Niederschlag, der trotz alles Waschens immer einen merklichen Stich ins Grüne behielt. Liess man einen Strom von Schwefelwasserstoff darauf einwirken, so färbte sich die Flüssigkeit in kurzer Zeit gelb und es erfolgte ein Niederschlag von schön gelber Farbe. Dieser Niederschlag löste sich in Ammoniak auf und er liess sich aus der ammoniakalischen Flüssigkeit durch Säuren niederschlagen. Alle diese Reactionen bezweckten, das Dasein des Arseniks zu beweisen; ich liess die Schwefelverbindung bei der Temperatur des kochenden Wassers trocknen und stellte damit folgende Versuche an:

1. Es wurde ein Theil in einem Achatmörser mit frisch zubereitetem Aetzkalk zerrieben. Das Gemenge wurde in eine kleine verschlossene Röhre gebracht und Anfangs vorsichtig erwärmt; dann wurde die Temperatur allmählig erhöht, bis die Röhre erweichte und ihre Form änderte. Es sublimirte nichts und die inwendigen Seiten der Röhre blieben ganz rein.

2. Es wurde ein anderer Theil dieser Schwefelverbindung allein in eine andre Röhre gebracht und erwärmt; es zeigte sich ein gelbes Sublimat, und in dem untern Theile der Röhre bemerkte ich eine schwarze halbgeschmolzene Masse. Ich zerschlug die Röhre und löste das Sublimat davon ab; es verbrannte und verbreitete dabei einen starken Geruch nach schwefliger Säure; mit Ammoniak behandelt, blieb es unverändert; diess war Schwefel.

3. Die schwarze halbgeschmolzene Masse aus dem vorigen Versuche wurde pulverisirt, mit kohlensaurem Natron gemischt und auf Kohle vor dem Löthrohre bis zur gänzlichen Einsaugung des Alkali's erhitzt. Indem ich nun den durch den Versuch entstandenen Flecken untersuchte, fand ich weisse metallische Kügelchen; diese wurden ausgebrochen, zerrieben und in einem Achatmörser abgeschlämmt; es blieben dabei metallische Blättchen von lebhafter weisser Silberfarbe zurück die als Zinn erkannt wurden.

Diese Versuche beweisen noch einmal, wie unumgänglich nothwendig es in der gerichtlichen Medicin ist, bei Untersu-

chungen das Gift immer metallisch abzuscheiden, um alle seine Eigenschaften zu bestimmen und um sich gründlich von dessen Anwesenheit zu überzeugen. Und wirklich, wenn man sich hier mit der erhaltenen Reaction durch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak und durch die Eigenschaften der Schwefelverbindung völlig begnügt hätte, so wäre der Schluss der gewesen, dass die ausgebrochenen Stoffe Arsenik enthielten. Zwar sind die Farben des Schwefelzinns und Schwefelarseniks und ihre Löslichkeit in Ammoniak nicht genau dieselben; jedoch findet sich eine grosse Aehnlichkeit zwischen ihnen, und wenn man mit kleinen Mengen arbeitet, so ist es schwer, die Verschiedenheit zu bemerken.

Ursachen der Gegenwart des Zinns.

Es war im voraus anzunehmen, dass dieses Zinn von den Geräthschaften, die man bei der Bereitung der Speisen anwendete, herrührte. Aus eingezogenen Erkundigungen ergab sich aber, dass diess nicht die Ursache sein könne. Indess war noch ein Theil des Eisenoxydhydrats übrig, und es wurde mir eine Probe von dem schwefelsauren Salze zugestellt, die zur Darstellung des Hydrats gedient hatte. Dieses Salz hatte die Aufschrift: reines schwefelsaures Eisenoxydul; es war von einer der besten chemischen Fabriken in Paris geliefert worden.

Das Hydrat zerrührte ich in destillirtem Wasser, löste es in Chlorwasserstoffsäure auf und behandelte die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff. Es bildete sich ein gelblich-brauner Niederschlag, der, gewaschen und getrocknet, vor dem Löthrohre metallisches Zinn gab.

120 Grm. des Salzes gaben dem Gewichte nach 0,285 trocknes Doppelt-Schwefelzinn, was im Verhältniss des Zinnes zum Gewicht des schwefelsauren Eisens ungefähr 2 Zehntausendtheile beträgt.

Die Gegenwart des Zinnes in diesem Product konnte zufällig sein; da jedoch eine andre Probe, die dieselbe Aufschrift hatte und die von einer andern chemischen Fabrik bezogen worden war, ebenfalls Schwefelzinn gab, so verschaffte ich mir verschiedene Proben davon, wie sie im Handel vorkommen. Die Niederschläge, die Schwefelwasserstoffgas in ihrer filtrirten Auflösung gab, waren hinsichtlich ihrer Farbe und

Zusammensetzung von einander verschieden. Enthielt nämlich das Salz viel Oxyd, so enthielt der Niederschlag eine grosse Menge Schwefel; ich sammelte, wusch und trocknete ihn und brachte ihn sodann in eine verschlossene Röhre, die ich, um den Schwefel zu verflüchtigen, erwärmte. Die Schwefelverbindung, welche zurückblieb, behandelte ich mit kohlensaurem Natron vor dem Löthrohre und erhielt sofort metallische Kügelchen. Dieses Metall hatte bisweilen einen lebhaften weissen silberartigen Glanz; am häufigsten jedoch zeigte es einen röthlichen Schein, ja sogar oft die Farbe des Kupfers. Indem ich jedoch diess letztere auf nassem Wege untersuchte, zeigte sich immer die Gegenwart des Zinns. Es ist also leicht zu begreifen, dass man selbst in diesem letztern Falle das Zinn vorzüglich in dem Hydrat finden muss, da bei dessen Zubereitung das Kupfer aufgelöst bleibt.

Einfluss des Zinns bei der Bestimmung kleiner Mengen von Arsenik.

Löst man 995 Theile reines Zinn in warmer Salzsäure, die mit ein wenig Salpetersäure vermischt ist, auf, fügt fünf Theile Arsenik hinzu und lässt das Ganze von Neuem kochen, so erhält man eine Flüssigkeit, aus der es auf gewöhnlichem Wege nicht möglich ist metallisches Arsenik zu erhalten.

Eine Auflösung von 990 Theilen Zinn und 10 Theilen Arsenik gab mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag, aus dem man das metallische Arsenik wieder gewinnen kann.

Das Zinn kann also eine kleine Menge des giftigen Metalles verstecken.

Eisenoxydhydrat wird in sehr grossen Gaben verordnet; nimmt man an, dass das angewandte schwefelsaure Eisenoxydul hinreichend war, um 2 Decigramme Zinn in den Magen zu bringen, so ist es nicht mehr möglich, ein Milligramm Arsenik zu entdecken, und bisweilen reicht diese Menge, so gering sie auch ist, hin, um sich vollkommen zu überzeugen. Gesetzt den Fall, es habe ein Chemiker, der hiervon keine Kenntniss besitzt, einerseits eine merkliche Spur von Arsenik gefunden, andererseits eine grosse Menge Zinn, so wird er sich in grosser Verlegenheit befinden und wird nicht behaupten können, ob die Vergiftung geradezu durch Arsenik geschehen sei, da er

ja weiss, dass das Zinn immer Spuren von Arsenik enthält; er kann es in Abrede stellen, sein Gewissen ist beruhigt, aber die Gerechtigkeit ist nicht zu einem bestimmten Resultat gekommen. Diese Annahmen werden vielleicht für übertrieben gehalten werden, weil das Zinn bis jetzt nur in geringer Menge gefunden worden ist; aber diese Menge ist veränderlich, und es ist wohl nicht geradezu unmöglich, ein schwefelsaures Eisenoxyd zu finden, das Zinn genug enthielte, um dergleichen Ungewissheit herbeizuführen.

Alle diese Nachtheile sind von grosser Wichtigkeit in der gerichtlichen Medicin; um ihnen abzuhelfen, müsste man vor der Darstellung des Hydrats das schwefelsaure Eisenoxyd der Einwirkung eines Schwefelwasserstoffstromes aussetzen. Ein andrer wichtiger Umstand macht diese Maassregel ebenfalls nothwendig; man giebt die Anwesenheit von Arsenik in gewissen Arten der Schwefelsäure zu, und es kann geschehen, dass das Hydrat aus einem mit solcher Säure dargestellten schwefelsauren Eisenoxyde gewonnen worden wäre.

XXIV.

Ueber Kupferchlorid-Ammoniak (bichlorure de cuivre ammoniacal).

Von

Cap und O. Henry.

(Journal de Pharmacie. December 1837.)

Der grösste Theil chemischer Werke erwähnt des Doppelsalzes, welches durch die Verbindung des Ammoniaks mit dem Kupferchlorid entsteht. Jedoch keines von ihnen giebt genau weder die Darstellung noch die verschiedenen Eigenschaften dieser Zusammensetzung an. Da man es nun neuerdings in der Heilkunde mit glücklichem Erfolge angewandt hat, so haben wir uns der Untersuchung dieses Körpers mit aller Sorgfalt gewidmet und seine chemische Zusammensetzung auf analytischem Wege zu finden bemüht.

Das Kupferchlorid-Ammoniak krystallisirt in schönen blauen Octaëdern, die bisweilen ins Grünliche spielen. Sein Geschmack ist kupferig, unangenehm; in Alkohol ist es vollkommen löslich, besonders in der Wärme. Auch das Wasser löst es auf, aber nur theilweise; jedoch trübt sich bald diese Auflösung, bekommt eine bläulich-weisse Farbe, und wenn die Menge der Flüssigkeit gross genug ist, so bildet sich ein voluminöser Niederschlag. Die Flüssigkeit wird dann sehr sauer und hat eine grünliche Farbe; was den Niederschlag anlangt, so wird er, nachdem man ihn sorgfältig gewaschen und getrocknet hat, grün, pulverig, schwer löslich und nähert sich hinsichtlich seiner Zusammensetzung sehr dem Kupferchlorür. Vielleicht würde dieser Niederschlag nichts Anderes sein als Kupferchlorür, wenn er vollkommen rein und nicht durch die Einwirkung der Luft verändert würde.

Das Kupferchlorid-Ammoniak schiesst in blauen Krystallen an, verliert diese Farbe, wenn man es gelinde erwärmt, d. h. wenn man ihm etwas Wasser entzieht; es nimmt alsdann eine grünliche Farbe an, und wenn man es in diesem Zustande ein wenig befeuchtet, so bekommt es seine ursprüngliche blaue Farbe wieder. Erwärmt man es stärker in einer Glasretorte, so schmilzt es, entwickelt saure Dämpfe, nimmt eine braune oder gelbliche Farbe an und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen krystallinischen Masse. Unter den flüchtigen Producten bemerkt man ein weisses Sublimat von salzsaurem Ammoniak, das durch einige Spuren von Kupferchlorür verunreinigt ist.

Giesst man in eine wässerige Auflösung des Doppelsalzes ein wenig Ammoniak, so scheidet sich ein bläulicher Niederschlag aus, der, gesammelt, gewaschen und getrocknet, Ammoniak enthält. Es ist diess ein ammoniakhaltiges Doppelsalz, wahrscheinlich ein basisches Chlorkupfer-Ammoniak.

Analyse des Kupferchlorid-Ammoniaks.

Nachdem wir die schönsten Krystalle ausgewählt, trockneten wir sie so gut es ging auf Filtrirpapier; wir erhielten

ein hellblaues Pulver, das wir gerieben aufs Neue zwischen demselben Papiere pressten.

1) Ein Gramm dieses Pulvers, in destillirtem Wasser aufgelöst, mit Salpetersäure sauer gemacht, wurde mit überschüssigem salpetersaurem Silber gemischt und gab einen käsigen Niederschlag von Chlorsilber, der, gewaschen, getrocknet und geschmolzen, im Mittel aus drei Versuchen 0,216 Grm. wog, entsprechend 0,05337 Chlor.

2) Ein Gramm desselben Ammoniaksalzes wurde gepulvert und in Wasser aufgelöst, ganz reines kohlensaures Natron hinzugefügt und erwärmt, um die Einwirkung zu beschleunigen. Der gebildete blaue Niederschlag nahm bald eine schwarzbraune Farbe an. Nachdem er sich zu Boden gesetzt hatte, wurde er mit vielem Wasser gewaschen, sodann getrocknet und mit ein wenig Salpetersäure stark geglüht. Der Rückstand gab 0,31 Grm. reines Kupferoxyd von schwarzer Farbe, entsprechend 0,2503 Grm. metallischem Kupfer.

3) Wir suchten der Controle wegen die Menge des Ammoniaks zu bestimmen, obwohl man aus den erhaltenen Mengen des Kupfers und des Chlors die Menge des salzsauren Ammoniaks hätte berechnen können. Wir suchten auf directem Wege diese Basis zu erhalten, indem wir das Doppelsalz mit Kali erwärmten, das flüchtige Product in verdünnter Salpetersäure auffingen, sodann das salpetersaure Ammoniak, dessen Gewicht das des Ammoniaks gab, krystallisiren und trocknen liessen. Indess dieses Verfahren gab uns kein befriedigendes Resultat; wir nahmen daher unsere Zuflucht zur Einwirkung des Chlors, wie diess Soubeiran in seinen Untersuchungen über die Chlorquecksilberammoniakverbindungen vorgeschrieben hat. Nachdem wir ein Gramm des Doppelsalzes mit einer bestimmten Menge Wasser in eine kleine tubulirte Retorte, deren Inhalt bekannt war, gebracht hatten, zersetzten wir es durch reines Kali, sodann erwärmten wir es lange Zeit unter Quecksilber, vertrieben alles Gas durch dasselbe und brachten das flüchtige Product in der Glocke mit überschüssigem flüssigem Chlor in Berührung. Das Volumen des gebildeten Stickstoffes, auf 0°, Trockenheit und einen Druck von 0,76 reducirt, gab annähernd das Gewicht des Ammoniaks, das durch das in den Versuchen unter No. 1 und 2 gefundene Verhältniss von Chlor

angegeben war. Diess Volumen war = 0,011 Litre für ein Gramm des angewandten Salzes; es giebt, mit 8 multiplicirt, 1 Volumen Stickstoff, welches dem Gewichte nach 0,16 Gr. Ammoniak repräsentirt.

Die Zusammensetzung des Salzes, auf Procente reducirt, würde also sein:

Kupfer	0,2503	Kupferchlorid	0,5260	= 1,00 Gr.
Chlor	0,2757			
Ammoniak	0,1446	Salzsaur. Ammoniak	0,4080	
Chlorwasserstoff	0,2634			
Wasser	0,066	Wasser	0,066	

Diese Zusammensetzung giebt in Atomen:

				Theorie:
Kupferchlorid	1 At.	oder	838,345	51,67
Salzsaures Ammoniak	1 At.		669,605	41,32
Wasser	1 At.		112,479	7,01
			1620,429	100,00.

Das Atomengewicht würde demnach gleich sein 1620,429 und die Formel dafür würde sein:

$$Cu\ Cl_2 + N_2\ H_6\ Cl_2 + H_2\ O.$$

Darstellung.

Man erhält das Kupferchlorid-Ammoniak, indem man einen Theil reines Kupferoxyd (es mag wasserfrei sein oder nicht) mit einer hinlänglichen Menge Chlorwasserstoffsäure, die man mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt hat, behandelt. Wenn die Auflösung geschehen ist, so fügt man Ammoniakauflösung in gehöriger Menge hinzu, um den gebildeten Niederschlag aufzulösen und eine himmelblaue Flüssigkeit zu erhalten. Man filtrirt die Auflösung und lässt sie in einem Sandbade bei gemässigter Wärme verdunsten. Das Kupferchlorid-Ammoniak krystallisirt in schönen Octaëdern, wenn es langsam und an nem ruhigen Orte abgekühlt wird. Man lässt es an der Luft auf Filtrirpapier trocknen und bewahrt es in einer völlig trocknen Flasche auf.

XXV.

Bernsteinsäure in der Braunkohle.

Der Apotheker Rabenhorst zu Luckau fand bei einer noch nicht vollständig publicirten Analyse der Braunkohle von Muskau in dem Destillat aus 3 Pfund derselben ungefähr 3 Gr. einer Säure im Halse der Retorte sublimirt, welche er für Bernsteinsäure erkannte.

Ohne Zweifel rührt dieselbe von Bernstein her, welcher in der Kohle enthalten sein mag.

(Berlin. Jahrb. d. Pharm. 38. p. 397.)

XXVI.

Ueber die Gewinnung des Bernsteins.

Herr Prof. G. Rose theilt in dem ersten Bande seiner mineralogisch-geognostischen Reise nach dem Ural (Berl. 1837. bei Mittler) folgende Bemerkungen über die Gewinnung des Bernsteins in Preussen mit:

Die Gewinnung des Bernsteins wurde sonst von einer Königlichen Behörde beaufsichtigt und der gewonnene Bernstein jährlich in öffentlicher Auction verkauft. Seit dem Jahre 1811 ist aber der Bernstein für 10000 Thlr. an Herrn Douglas verpachtet. Der Bernstein, von dem Hr. Douglas einen Vorrath von 150000 Pfund in einem massiv gebauten, gewölbten Magazine mit eiserner Thür und Laden aufbewahrt, ist daselbst nach der Grösse der Stücke geordnet und in Körben und Kisten aufbewahrt. Man unterscheidet 1) Sortiment (alle Stücke, die 5 Loth und darüber wiegen und von den Bernsteindrehern zu allerhand Galanteriewaaren und Pfeifenspitzen verarbeitet werden), 2) Tonnenstein und 3) Fernitz (woraus Perlen und sogenannte Corallen verfertigt werden), 4) Sandstein und 5) Schlick (welche letztern beiden, so wie die Abgänge beim Drehen, grösstentheils zur Destillation der Bernsteinsäure, welche officinell ist und als chemisches Reagens gebraucht wird, so wie der Rückstand in den Retorten, das sogenannte Colophonium succini, zur Bereitung des Bernsteinfirnisses benutzt werden).

Der Bernstein wird theils vom Meere auf den Strand geworfen und an demselben gesammelt, theils in der Nähe des Strandes gegraben, doch überwiegt die Menge des sogenannten Seebernsteins die des Landbernsteins bei weitem. Im Allgemeinen sind es besonders anhaltende Nordwinde, bei denen der Bernstein mit den Wellen ausgespült wird, nach deren Stillung durch WSW- und NW-Winde der Bernstein mit dem sogenannten Bernsteinkraute (Fucus vesiculosus und fastigiatus), worin er eingewickelt liegt, aus dem Wasser an das Land getrieben wird. Der Landbernstein wurde früher, in den Jahren 1782 bis 1806, bei den Dörfern Gross-Hubricken und Kraxtexelenen an der Samländischen Küste auf förmlich bergmännische Weise durch Schächte und Stollen betrieben. Der Bernstein findet sich in einer schwarzen mit Stücken von Braunkohle gemengten, sehr vitriolischen, thonigen Sandschicht, die gegen den Fuss des hohen Ufers, welches hier eine Höhe von 100 bis 150 Fuss hat, ihr Ausgehendes hat. Diese Gewinnung war wegen der darüber liegenden mächtigen Sanddecke sehr mühsam und beschwerlich.

Jetzt geschieht die Gewinnung nicht durch unterirdischen Bau, sondern von Tage aus, wobei Hr. Douglas die ganze Sanddecke abtragen und von einem kleinen Fluss, dessen Richtung er willkührlich verändern kann, ins Meer spülen lässt.

Mehr noch als an der Königsberger Küste wird der Bernstein an der Küste von Danzig gegraben, wo er nach der Beschreibung von Ageke (Danzig 1833) unter ganz ähnlichen Verhältnissen wie bei Königsberg vorkommt und ebenfalls nur durch Aufdeckarbeit gewonnen wird.

XXVII.

Chemische Untersuchung der Kartoffeln.

Aufgefordert von Seiten der Königl. Magdeburger Regierung, unterwarf Herr Medicinal-Rath Michaelis in Magdeburg die rothen Kartoffeln aus Osterode (im Halberstädtischen), denen man eine für die Gesundheit nachtheilige Wirkung hatte zuschreiben wollen, der chemischen Untersuchung. Herr Michaelis, welcher sich seit mehreren Jahren mit der Untersu-

chung verschiedener Kartoffelarten beschäftigt hat, ist endlich zu dem Resultat gelangt, dass sowohl die reifen als unreifen Knollen sämmtlicher Kartoffeln hinsichtlich ihrer chemischen Bestandtheile ganz unschädlich sind.

Bei der Untersuchung der rohen rothen Osteroder Kartoffeln fand Herr Michaelis in 100 Theilen derselben:

1)	Wasser	66,875
2)	Stärke	30,469
3)	Stärkemehlartige Faser	
4)	Eiweiss	0,503
5)	Kleber	0,055
6)	Fett	0,056
7)	Gummi	0,020
8)	Asparagin	0,063
9)	Extractivstoff	0,921
10)	Chlorcalcium	0,176
11)	kieselsaure, phosphorsaure, citronensaure Salze, von Eisenoxydul, Manganoxydul, Thonerde, Natron, Kalkerde, Magnesia, Kali, Kieselsäure, Phosphorsäure, Citronensäure . . .	0,813
12)	Freie Citronensäure	0,047
		100,000.

In der Schaale fand Hr. Michaelis Wachs. Als abweichend von früheren Untersuchungen verdient hervorgehoben zu werden, dass nicht Schwefelsäure und Weinsteinsäure, welche Einhoff wahrgenommen hatte, sondern Citronensäure darin gefunden wurde, welche indess schon Vauquelin bemerkt hatte; ferner, dass Gummi, das Einhoff, nicht aber Vauquelin aufgefunden hatte, darin bestätigt wurde, und endlich,

dass Natron, welches beiden genannten Chemikern entgangen war, sich darin vorfand.

Der grosse Gehalt an Stärke ist sehr beachtenswerth, indem sich diese Kartoffelart dadurch besonders zur Branntweinfabrication eignet. Der Klebergehalt erklärt die Möglichkeit, aus dem Mehle der gefrornen Kartoffeln Brod zu backen, ein Versuch, der von Einhoff und mehreren Andern ausgeführt worden ist.

(Programm der Königl. med.-chirurg. Lehranstalt zu Magdeburg.)

XXVIII.

Versuch zur Zerlegung des schwefelsauren Bleies.

Von

A. Werner.

Bei sehr vielen chemisch-technischen Arbeiten wird schwefelsaures Blei als Nebenproduct gewonnen, welches, wenn es gut ausgewaschen wird, als chemisch rein zu betrachten und daher zur Erzeugung eines reinen Oxyds oder Metalls sehr wohl geeignet ist. Man kann auf folgende Arten, beliebig entweder ersteres oder letzteres, daraus bereiten: 16 Theile reines schwefelsaures Blei werden mit 9 Theilen krystallisirten salpetersauren Natrons, welche vorher zu feinem Pulver zerrieben worden, und 3 Theilen Harz innig gemischt. Man giebt das Pulver in einen zu bedeckenden Schmelztiegel und erhitzt denselben allmählig bis zur starken Rothgluth. Die Masse verpufft, geräth dann in Fluss, und wenn sie keine Blasen mehr auswirft, wird sie auf eine Steinplatte oder in einen Giesspuckel ausgegossen. Unter einer Lage von Glaubersalz findet man das Oxyd in gelblichen krystallinischen Rinden, die durch Zerreiben ein röthliches Pulver geben. Die noch heisse Masse wirft man in kochendes Wasser, wo das Glaubersalz sich sehr bald auflöst und das Oxyd zurückbleibt; dasselbe wird getrocknet, zerrieben, bis zur Entfernung allen schwefelsauren Salzes vollständig ausgewaschen und zu beliebigen Zwecken

verwendet. Reines Metall kann man sich durch folgendes abgeänderte quantitative Verhältniss verschaffen: 16 Th. schwefelsaures Blei, 9 Th. krystallisirtes salpetersaures Natron, 4 Th. Harz, 4 Th. Kohlenpulver gut gemischt und geschmolzen, gaben nach dem Ausgiessen und Erkalten unter einer schwarzen Schlacke, die noch wenig Schwefelblei enthält, metallisches Blei, welches durch Umschmelzen gereinigt wird. Bei vielen Schmelzungen muss man den Luftzutritt entweder ganz oder theilweise abhalten, welches man gewöhnlich durch Kitte bewirken will, die bei länger andauernder Hitze abfallen und ihren Zweck nicht erfüllen. Folgendes Verfahren ist in vielen Fällen sehr anwendbar: Man schleift die Oberfläche des Tiegels auf einer Stein- oder Ziegelplatte glatt und eben ab und setzt darauf einen Tiegel von gleicher Grösse, oder eine dazu mittelst eines scharfen Hammers geformte Ziegelplatte, die man beide früher ebenfalls glatt abgeschliffen hat, bestreicht die geschliffenen Flächen mit etwas Thonbrei und Boraxlösung und hat so einen haltbaren dichten Verschluss.

XXIX.

Chemisch-hüttenmännische Bearbeitung einer Bleispeise von der Königlichen Antonshütte bei Schwarzenberg.

Von

W. A. Lampadius.

Vorwort.

Auf der Königlichen Antonshütte, welche, wie bekannt, ähnliche Silberschmelzprocesse wie die Schmelzhütten bei Freiberg betreibt, fällt bei der dortigen Bleiarbeit und in geringerer Menge bei der Bleisteinarbeit eine in Hinsicht auf ihre chemische Constitution von andern ähnlichen Producten abweichende Speiseart. Sie unterscheidet sich, wie man aus der nachfolgenden Arbeit ersehen wird, durch einen sehr bedeutenden Eisengehalt und durch einen kaum bemerkbaren Wismuthgehalt von andern Nickelspeisen der Blaufarben- und Silberhüttenwerke. Es bildet sich diese Speise durch verschiedene in die Beschickung gebrachte speisegebende Erze, als durch die gewaschenen Bleiglanze von der Grube Gottes Seegen und St. Georg Fundgrube aus dem Joh. Georgenstädter Bergamtsrevier, welche vermöge einer sorgfältig unternommenen Analyse des Herrn Prof. Kersten 33,5 Bleiglanz, 66,5 fremde Gemengtheile, als Nickelglanz, Speiskobalt, Schwefelkies, Kalkspath und Schwefelantimon enthalten, ferner aus nickel- und kobalthaltigen Dürrerzen einiger Gruben des Joh. Georgenstädter Reviers. Diese Erze mögen vorzüglich den Nickel-, Kobalt- und Arsenikgehalt der Speise veranlassen. Der Eisengehalt dürfte den sogenannten Gilben, einer kiesel- und eisenoxydhydrathaltigen Art der Dürrerze von der Grube Gottes Geschick zu Raschau, so wie zum Theil dem starken Eisengehalte des auf Antonshütte erzeugten Rohsteins, bei dessen Erzeugung sich oft grosse Eisensauen absetzen, zuzuschreiben sein.

Es war nun in Vorschlag gekommen, die fragliche Speise auf folgende Weise im Grossen zu Gute zu machen:

a) Die gepochte Speise, von welcher sich gegen 900 Cent.

vorräthig finden, sollte man in einem Reverbirofen bis zu ihrer Oxydation durchglühen und sodann mahlen.

b) Die so vorbereitete Speise sollte sodann mit Schwefelsäure in Bleipfannen solvirend behandelt werden.

c) Darauf sollte man durch Wasser ihren Gehalt an Eisenvitriol, Nickelvitriol (Kobaltvitriol) und Kupfervitriol extrahiren.

d) Durch etwas in die vitriolische Lauge gestelltes Eisenmetall sollte die, obgleich geringe, Menge Kupfer gefällt werden.

e) Die vitriolische Lauge wäre sodann durch Eindampfungs- und Krystallisationsarbeiten auf Eisen- und Nickelvitriol zu benutzen, und den Nickelvitriol sollte man zum Verkauf zur Nickelbereitung an Argentanfabriken verkaufen.

f) Der nach der Auslaugung verbliebene Rückstand (schwefelsaures Blei und Silberoxyd haltend) dürfte sodann der gewöhnlichen Bleiarbeit zuzuschlagen sein.

Diesem Vorschlage war ein vorläufiger Versuch, im Kleinen angestellt, beschreibend beigefügt, und ich erhielt sodann Auftrag, die vorgeschlagene Bearbeitungsart genannter Speise weiter zu prüfen und zu begutachten, wobei mir eine genügende Menge von dergleichen Speise zu den mir nöthig scheinenden chemischen Prüfungen zugestellt wurde.

Nachdem ich nun diese mir aufgegebene Arbeit durchgeführt und eine Reihe neuer chemischer Bearbeitungen der Speise unternommen habe, scheint mir die Mittheilung derselben in diesem der praktischen Chemie vorzüglich gewidmeten Journale aus nachstehenden Ursachen nicht werthlos zu sein, und zwar:

1) weil Chemiker und Hüttenleute dadurch eine neue Varietät der Speise näher kennen lernen;

2) weil angehende Chemiker und Hüttenleute aus der Art der Durchführung meiner Arbeit ersehen können, wie man dergleichen chemische Bearbeitungen von Hüttenproducten unternimmt, um auf deren Resultate Vorschläge für die Bearbeitung derselben im Grossen zu gründen;

3) weil hoffentlich auch der erfahrene Chemiker einige Beiträge zur nähern chemischen Kenntniss der Nickelverbindungen — z. B. die Festigkeit, mit welcher das

Nickel mit dem Arsenik zusammenhält — nicht ungern aufnehmen wird, und

4) weil meine Arbeit weitere Veranlassung zu der Bearbeitung ähnlicher Speisen auf andern Hüttenwerken geben kann.

1. Eigenschaften und chemische Beschaffenheit der bearbeiteten Speise.

a) *Aeusseres Verhalten.*

Die Speise wird in ½ bis ¾ Zoll starken Scheiben abgestochen.

Ihre Farbe ist auf der Oberfläche der Scheibenstücke gelblich-weiss, metallisch glänzend und hier und da irisirend.

Auf dem Bruche erscheint sie matt, uneben, in das Körnige übergehend und von gelblich-grauer Farbe. Durch die Loupe treten conglomerirende Körner deutlicher hervor, auch Metallglanz. Sie ist mässig hart und leicht zerspringbar, kann daher zu einem eisengrauen Pulver zerrieben werden. Durch die Feile nimmt sie ungefähr die Farbe und Politur des Stabeisens an. Ihr specifisches Gewicht = 7,535. Kleine Bruchstücke derselben sind dem Magnet folgsam.

An der Spitze der Löthrohrflamme entzündet sie sich schwach zum Glühen ohne Flamme und entwickelt dabei einen schwachen schwefelicht-sauren Geruch. Stärker in der tiefen Grube einer Kohle erhitzt, kommt sie zum Schmelzen und entwickelt dabei neben schwefelicht-saurem Geruch einen schwach arsenikalischen ohne Anflug. Vor dem Löthrohre mit Sauerstoffgas schmilzt sie in der Kohlengrube mit lebhaftem Funkensprühen fast wie Roheisen schnell ein, giebt viel arsenikalische Nebel und Bleidämpfe, welche sich als weisser Anflug verdichten. Nach einiger Zeit ihres Brennens wird die Farbe der aufsteigenden Flamme grün. Unterbricht man hier das Schmelzen, so bleibt ein ziemlich reines silberhaltiges Nickelkorn zurück.

b) *Verhalten gegen Reagentien.* Salpetersäure greift das Speisepulver unter starker Erhitzung an. Es fällt reichlich dabei ein blassgelblich-grünes Hydrat nieder, bestehend aus arseniksaurem Eisen- und Nickeloxydhydrat nebst freiem Eisenoxydhydrat. Salpetersalzsäure greift sie eben so lebhaft an. Es löst sich in diesen alles bis auf einen kleinen bei der Ver-

dünnung niederfallenden Rest von Chlorsilber auf. Beide Auflösungen sind von gelblich-grüner Farbe. Die salpetersalzsaure Solution setzt nach der Abdampfung und Abkühlung etwas Chlorblei ab. Schwefelwasserstoff bringt in beiden Auflösungen häufiges Präcipitat, anfänglich gelb, später schwarz glänzend, hervor. Die abfiltrirte Solution ist satter grün als zuvor. Mit Aetzammoniak und kohlensaurem Ammoniak übersättigt, verbleibt Eisenoxydhydrat unaufgelöst und die darüber stehende Auflösung ist blau, stark in das Purpurfarbene spielend, verräth mithin überwiegend Nickel und wenig Kobalt. Schwefelsäure greift im verdünnten Zustande das Speisepulver ziemlich stark an, wobei sich Schwefel- und Arsenikhydrogengas entwickeln und Eisenoxydul in Menge aufgelöst wird. In der Chloridsolution beschlägt blankes Eisen schwach mit Kupfer. Die Verhalten a. zum Theil und b. zeigen in der Speise Eisen, Nickel, Arsenik, Kobalt, Blei, Schwefel, Silber und Kupfer.

c) Die quantitative Analyse gab: Fe 35,43; Ni 23,72; As 14,14; Pb 10,12; Co 8,10; S 3,13; Cu 1,75; Ag 0,089 = 96,479. Hierüber Spuren von Antimon, Wismuth, Zink und Mangan.

2. Versuche, die Zerlegung der Speise durch Schwefelsäure betreffend.

A. Wiederholung des bei Eingangs erwähntem Vorschlage angezeigten Versuches, die geröstete Speise mit Schwefelsäure zu behandeln.

a) Es wurden 10 Loth fein gepulverter und gesiebter Speise auf einer Blechschaufel über Kohlenfeuer dem Röstungsprocesse unterworfen, wobei es sich zeigte, dass dieselbe ziemlich leicht sinterte und daher sehr behutsam durch das Feuer zu behandeln, auch einige Male aufzureiben war. Bei dieser Röstung ergab sich im Anfange derselben ein nur schwacher Geruch nach schweflichter Säure und gar kein Arsenikgeruch, viel weniger Arsenikrauch. Wäre ich nicht bereits durch die Analyse vom Vorhandensein des Arseniks überzeugt gewesen, so hätte ich die Speise bei der Röstung für arsenikfrei gehalten; so aber durfte ich mit Recht schliessen, dass das Arsenik durch innige Verbindung mit Nickel u. s. w. zurückgehalten und bei seiner Oxydation durch das Röstfeuer sogleich als arsenige und Ar-

seniksäure von den zugleich gebildeten Metalloxydaten aufgenommen werde. Uebrigens war das Speisepulver nicht eigentlich durch die Röstung zum Selbstbrennen zu bringen und zeigte daher nicht mehr Glühhitze als die ihm durch die Kohlenhitze mitgetheilte. Nach 3 und einer halben Stunde schien sich das Speisepulver nicht mehr zu verändern und nahm auch nicht mehr am Gewichte zu. Ich unterbrach daher den Glühungsprocess und fand das Pulver dunkelgrauschwarz von Farbe und hier und da ein wenig gesintert. Die Gewichtszunahme betrug 0,9 Loth, das ist auf 100 Th. Speise 9 Th., Sauerstoffaufnahme, wobei zu bemerken ist, dass diese Zunahme wegen der, obgleich geringen, Menge verflüchtigter schwefliger Säure etwas weniges grösser anzunehmen und wohl zu 10 — 11 pC. zu berechnen ist. Wären nun sämmtliche in der Speise befindliche Metalle auf folgende Oxydationsstufen erhoben, nämlich Blei, Kupfer, Nickel, Kobalt bis zu Oxyden, das Eisen bis zum Oxydul und das Arsenik bis zur arsenigen Säure, so hätte, wie man leicht berechnen kann*), die Gewichtszunahme auf 10 Loth roher Speise ungefähr 2 Loth betragen sollen; mithin war trotz der ziemlich langen Durchglühung der nicht grossen Menge des Speisepulvers die Oxydation noch nicht vollständig erfolgt.

Es wurde nun die oxydirte Speise recht fein zerrieben und

b) nach der gegebenen Vorschrift mit nicht ganz ihrem Gewicht, d. i. mit 8 ½ Loth englischer Schwefelsäure (welche aus 82 trockner Schwefelsäure und 18 Wasser besteht) in einer porcellanenen Schaale übergossen und gut gemengt. Da mir die Masse hierbei noch etwas zu dickflüssig erschien, so goss ich 8½ Loth Wasser hinzu und unterhielt das Gemenge unter stetem Umrühren im gelinden Sieden. Da das Umrühren zufällig etwa 10 Minuten lang unterlassen war, so klümperte ein Theil der Masse auf dem Boden der Schaale fest zusammen und musste von Neuem mit der Porcellanpistille aufgerieben werden. Nach ziemlich zweistündiger Erhitzung war die zuerst gelinde

*) nämlich Pb 10,12 giebt Oxyd 10,89 Ṗb; Cu 1,75 giebt 1,97 Cu; Ni 23,72 giebt 30,13 Ni; Co 8,10 giebt 10,29 Ȯ; Fe 35,43 giebt 45,87 Ḟe, und As 14,14 giebt 18,50 Ȧs.

siedende Masse zuerst dickflüssig, sodann steif und zuletzt trokken geworden. Im Anfange des Siedens stiegen nur Wassernebel, später einige und zuletzt ziemlich viel schwefelichtsaure Nebel auf; ein neuer Beweis, dass die Metalle nicht alle durch das Rösten völlig oxydirt sein konnten.

c) Die mit Schwefelsäure behandelte Speisemasse erschien grau von Farbe mit weisslichen Streifen und ziemlich fest zusammen gesintert. Sie wurde fein zerrieben und in einer grössern Porcellanschaale mit dem Zehnfachen ihres Gewichtes, d. i. mit 5 Pfd. 10 Loth Wasser, mehrere Stunden lang gekocht. Die Masse wurde dabei von Zeit zu Zeit gut aufgerührt und sodann filtrirt. Der in der Flüssigkeit schwimmende feine weisse Schlich kam sogleich mit auf das Filtrum und der schwerere Rückstand, nochmals mit 2 Pfd. Wasser ausgekocht und abermals filtrirt, gab nur wenig Farbe in dem Filtrate zu erkennen. Nach völliger Sammlung des Rückstandes auf dem Filter und gehöriger Aussüssung desselben wurde der Rückstand völlig ofentrocken gemacht und darauf in einer Thonschaale über Kohlenfeuer noch ganz entwässert. Er wog noch 6 Loth 55 Gran. Wären alle Metalle mit Ausnahme des Bleioxyds und eines Theiles Arsenikoxyd mit der Schwefelsäure zu löslichen Salzen zusammengetreten, so hätte der Rückstand ein geringeres Gewicht zeigen müssen.

d) Die abfiltrirte blassgrüne salinische Flüssigkeit wurde nun bis auf ungefähr 2 Pfd. eingedampft und zur Fällung des Kupfers durch Abkühlung vorbereitet. Nachdem dieselbe bis auf 5o R. + 0 erfolgt war, zeigte sich eine geringe Trübung der eingedampften Lauge, und das nach mehreren Stunden Stehen erfolgte geringe Sediment (dem Anschein nach höchstens 3 Gran) verrieth bei der Prüfung arsenige Säure und Eisenoxydul, enthielt aber nach der Capellenprobe kein Silber. Es hatte mithin die Schwefelsäure unter vorerwähnter Behandlung noch nicht oxydirend auf das Silber eingewirkt, und zwar, weil in Hinsicht auf die angewandte Menge derselben die übrigen dem Sauerstoff näher verwandten Metalle von ihr zuerst angegriffen waren. Die abgekühlte Lauge konnte bis auf einen geringen Rest decantirt werden, und nur ein Rest von einigen Lothen war zu filtriren. In die geklärte Lauge senkte ich nun einige dicke platt geschlagene Stücke blanken Eisen-

drathes ein und liess das Glas mit seinem Inhalte unter zuweiligem Umrühren 24 Stunden lang in der Zimmertemperatur von 16 — 18o R. stehen. Das Niederfallen des Kupfers erfolgte grösstentheils auf dem Drathe und nur einige Flocken desselben fielen zu Boden. Das gesammelte und abgespülte Kupfer wog getrocknet 0,10 Loth. Vermöge oben stehender Analyse hätte dasselbe 0,15 wiegen sollen. Es war mithin nicht alles Kupfer (vermuthlich wegen der in zu geringer Menge angewandten Schwefelsäure) ausgezogen worden. Es betrug in dem 110pfündigen Cent. indessen 1 1/10 Pfd., d. i. ungefähr so viel als man im Grossen auszubringen erwarten konnte.

e) Die vom Kupfer befreite Lauge wurde gelinde und nur so weit eingedampft, dass noch kein Häutchen erschien, sondern nur ein Tropfen in der Kälte einige Krystalle absetzte. Diese concentrirte Lauge setzte in der Kälte von 1o — 0 R. blassgrüne Eisenvitriol-Krystalle ab, welche, gesammelt und getrocknet, 8 Loth 3 Quent. wogen und einstweilen zur Seite gelegt wurden.

Um die Krystalle der verschiedenen Vitriole möglichst genau von einander abzusondern, wurde nun die Menge der Mutterlauge wieder durch Abdampfung um etwa 1 1/10 vermindert. Der darauf erfolgte zweite Anschuss war ein wenig grüner, und dessen getrocknete Krystalle wogen 2 Loth 2 Gran. Die Abdampfung der zweiten Mutterlauge gab 4 1/2 Loth grünen Nickelvitriols, und die der dritten noch 1 1/8 Loth von ziemlich ebenderselben Farbe. Der kleine Rest von der vierten Mutterlauge wurde nicht weiter bearbeitet. Er war von röthlich grüner Farbe und schien sehr kobaltig zu sein.

Es waren mithin von allen 4 Anschüssen erhalten:

a) von dem ersten und zweiten Anschuss: Eisenvitriol 8 Loth 3 Quent. 2 Gran.

b) von dem dritten und vierten Anschuss: Nickelvitriol 5 5/8 Loth.

f) Bei der qualitativen Prüfung dieser Krystalle ergab sich folgendes Resultat:

1) Der Eisenvitriol vom ersten Anschusse war gering nickelhaltig. Kobaltoxyd war nicht in demselben zu finden.

2) Der Eisenvitriol vom zweiten Anschusse enthielt schon mehr Nickelvitriol, schätzbar zu etwa 6 — 7 pC. Spur von Kobalt.

3) Der Nickelvitriol vom dritten Anschusse enthielt noch ziemlich viel Eisenvitriol, und mehr schwefelsaures Kobaltoxyd als Nr. 2.

4) Der Nickelvitriol vom vierten Anschusse war fast eisenfrei, aber am reichsten an schwefelsaurem Kobaltoxyd, zu 6 — 8 pC. ungefähr zu schätzen.

g) Nach Beendigung der vorstehenden Prüfungen kam es nun weiter darauf an, den von der Behandlung der gerösteten Speise mit Schwefelsäure verbliebenen Rückstand, s. A. c., einigermaassen kennen zu lernen. Er wurde daher aufgerieben und von Neuem, wie das erste Mal, s. A. a., einer gelinden Röstung unterworfen. Er entzündete sich auf eine kurze Zeit schwach, gab aber ziemlich viel Nebel von arseniger Säure, woraus mit Sicherheit zu schliessen war, dass durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Arsenikmetalle Arsenik als schwarzes Oxyd *), vielleicht auch etwas desselben metallisch frei geworden war. Die gut abgeröstete Masse wurde aufgerieben und ein Theil derselben mit Schwefelsäure als Probe behandelt, wobei eine stark grüne Solution durch Behandlung mit heissem Wasser sich bildete. Der aus dieser Lösung gewonnene Nickelvitriol war ungefähr von der Reinigkeit wie der s. oben +, 3, erhaltene. Ein anderer Theil des gerösteten Rückstandes wurde mit Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht in einem Glaskolben bei der Zimmertemperatur allmählig versetzt. Es erfolgte ein immer noch ziemlich lebhafter Angriff unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas, woraus sich ergiebt, dass selbst durch die zweite Glühung des Speiserückstandes dessen Metalltheile noch nicht völlig oxydirt waren. Die sich bildende Auflösung liess noch ein lichtgelbes Hydrat, aus Eisenoxyd und arseniksaurem Eisenoxydhydrat bestehend,

*) Ich habe durch mehrfache Erfahrungen gefunden, dass, wenn man Arsenikmetall mit einem gleichen Gewicht Schwefelsäurehydrat so lange erhitzt, bis sich einige arseniksaure Nebel zeigen, der Rückstand aus viel schwarzem Arsenikoxyd = 8 As + 3 O = 92,62 Arsenik und 7,38, arseniger Säure und noch etwas nicht oxydirtem Arsenikmetall besteht.

fallen; jedoch erschien dieser Absatz nicht in so grosser Menge, als wenn man rohe Speise mit Salpetersäure behandelt. Diese setzt so viel von dem genannten Hydrat ab, dass die Flüssigkeit ganz dicklich wird. Die salpetersaure Solution wurde mit Wasser verdünnt und filtrirt. Das Filtrat war nikkelgrün von Farbe, und bei dessen Prüfung zeigte sich, dass es noch Eisenoxyd und Kobaltoxyd nebst dem grössern Theile Nickeloxyd enthalte. Aus allen diesen mit g bezeichneten Prüfungen ergiebt es sich, wie schwer es sei, die fragliche Speise durch Glühung so völlig zu oxydiren, dass ihr gesammter Nickelgehalt an die Schwefelsäure trete.

h) Schlussfolgen, zu welchen die Versuche A. a. bis g, in Hinsicht auf die vorgeschlagene Zerlegungsmethode der Speise im Grossen, Veranlassung geben.

I. Es dürfte äusserst schwer fallen, die Speise im Grossen durch Glühen so vollkommen zu oxydiren, dass sich nach einer Durchglühung ihre Metallgehalte völlig an die Schwefelsäure begäben, und Wiederholungen der Röst- und Auflösungsprocesse würden das Verfahren kostbarer machen; auch müsste die geröstete Speise durch Mühlen vor der Behandlung mit Schwefelsäure in feines Mehl verwandelt werden.

II. Angenommen aber, dass die Oxydation durch lange fortgesetztes mässiges Glühen endlich doch gelänge, so wäre — wie es sich schon aus dem Vorhergehenden ergiebt und weiter unten noch genauer durch Berechnungen erwiesen werden soll — eine grössere als die vorgeschlagene Menge von Schwefelsäure zur Sättigung der gebildeten Metalloxydate zu verwenden. Indessen würde dieses kein Hinderniss der Ausführung der vorgeschlagenen Scheidungsmethode sein. Man veranschlagte nämlich den Centner Schwefelsäure zu 9 Thlr. Es ist aber der Centner dieser Säure für 3 bis 4 Thlr., z. B. bei Herrn Professor Reichard in Döhlen zu beziehen. Schwieriger dürfte

III. die Ausübung des Auflösungsprocesses in Bleipfannen sein. Soll die Schwefelsäure zu gehöriger Wirkung kommen und sich ganz neutralisiren, so muss die mit Schwefelsäure behandelte geröstete Speise mit dieser Säure bis zur Trockne erhitzt werden, welches eine theilweise Schmel-

zung des Bleipfannenbodens nach sich ziehen würde. Man müsste daher entweder die Bleipfanne vermmöge eines Dampfapparats durch heisse Dämpfe erhitzen, oder das mit etwas Wasser verdünnte Gemenge von Speise und Schwefelsäure nur so lange unter stetem Umrühren in der Bleipfanne erhalten, bis das Wasser verdampft ist, und sodann die halb angegriffene Masse in eiserne Kessel übertragen und daselbst den Angriff vollenden lassen. Man erinnere sich dabei, wie leicht die zu behandelnde Masse bei ihrer Erwärmung klümpricht wird.

Gelänge nun aber auf eine oder die andre Weise die gehörige Zersetzung der gerösteten Speise und man brächte die gebildeten Vitriole mit Ausnahme des schwefelsauren Blei- und Silberoxyds völlig in die zu bereitende Lauge, so erscheint es

IV. höchst schwierig, die drei mehrmals genannten Vitriole gehörig rein von einander durch Krystallisation zu trennen. Es stehen der Leichtigkeit dieser Trennung besonders zwei Hindernisse im Wege; nämlich 1) sind diese Vitriole, vorzüglich der Nickel- und Kobaltvitriol, sehr geneigt, Doppelsalze zu bilden, und 2) fallen die Krystallisationspuncte dieser Metallsalze nicht sehr weit aus einander. Indessen dürfte durch einige Wiederlösungen und Krystallisationen das schwefelsaure Eisenoxydul bis auf einen sehr geringen Rückhalt zu trennen sein. Bei diesen wiederholten Lösungen und Krystallisationen, welche jedoch den Kostenaufwand vermehren würden, müsste man die Mutterlauge von der zweiten Krystallisation sammeln. Sie würde sich ziemlich reich an Kobaltoxyd zeigen, und vielleicht wäre dasselbe auf irgend eine Weise abzusondern und auf Schmalte mit zu benutzen.*) Der geringe Antheil von schwefelsaurem Kobaltoxyd, welcher sodann im Nickelvitriol verbleiben dürfte, könnte wohl

*) Später, als ich eine kleine Menge dieser Mutterlauge durch Aetzlauge zerlegte, das Präcipitat trocknete und mit ungefähr gleichen Theilen Kali und Quarzmehl vor dem Löthrohre der Blasemaschine zu einer Glasperle verschmolz, fiel das Glas leidlich blau, wie M. K. G., aus.

als der Argentanfabrication durch Nickelmetall, aus diesem Vitriol bereitet, nicht nachtheilig betrachtet werden.

Angenommen nun, man käme noch auf die Kosten, wenn man 80 bis 90 pC. brauchbaren Nickelvitriol aus 100 Theilen Speise darstellen könnte, so fragte es sich endlich:

V. Was ist mit diesem Metallsalze weiter zu thun? Argentanfabricanten würden dasselbe schwerlich käuflich erstehen. Man müsste ihnen zuvor das Nickel als metallisches Pulver daraus darstellen. Diese Darstellung liesse sich wohl auf verschiedene Weise, aber wiederum nicht ohne bedeutende Kosten, unternehmen. Eine dieser Methoden würde sein: den Nickelvitriol in Wasser zu lösen, das Nickeloxyd aus dieser Lösung durch eine schwefelfreie Sodaauflösung als Hydrat zu fällen, das Hydrat zu trocknen und mit etwas Kohlenklein gemengt zu durchglühen und das nun gebildete pulverichte Nickel (Nickelschwamm) durch Waschen von etwa noch anhängenden Kohlen- und Aschentheilchen zu befreien. Die bei diesem Processe entstehende Salzlauge würde auf Glaubersalz zum Verkauf versotten. In der vom Anschuss dieses Salzes verbleibenden Lauge würde sich wahrscheinlich etwas schwefelsaures Nickeloxydnatron (Doppelsalz) finden. Man müsste dieselbe daher zu weiterer Benutzung sammeln.

Ein zweiter Darstellungsweg des Nickels würde sein: Man reducire den entwässerten Nickelvitriol durch Vermengung mit Kohlenklein und Verschmelzung, z. B. über einem Krummofen, zu Schwefelnickel und röste das gepochte Schwefelmetall in einem Reverberirofen unter Zusatz von Kohlenklein völlig todt, so wird das Residuum Nickelschwamm sein.

Als Endresultat aller vorstehenden Erwägungen ergiebt sich die Ansicht: dass die in Rede stehende Darstellungsart des Nickels, wenn sie auch höchst mühsam zu bewerkstelligen stände, dennoch im Grossen wegen der Kostbarkeit des Processes nicht ausführbar sein dürfte. Um nun indessen den nach übrigens richtigen chemischen Principien angedeuteten Weg noch weiter zu verfolgen, gingen mir noch einige Ideen über ein ähnliches nur etwas abgeändertes Verfahren, die Speise mit

Schwefelsäure zu bearbeiten, bei, und ich hielt es für Pflicht, diese Ideen mittelst einiger neuen Versuche weiter zu prüfen. Es sollte durch diese Versuche genau ausgemittelt werden, ob man auf abgeändertem Wege einen reinen Nickelvitriol leichter erhalten könne, auch sollte möglichst genau die Quantität aller auf diesem Wege zu erhaltenden schwefelsauren Verbindungen erforscht werden.

B. Abgeänderte Versuche, die Speise von der königlichen Antonshütte durch Schwefelsäure zu bearbeiten.

a) Zum Anhalten wegen der zu folgender Bearbeitung anzuwendenden nöthigen Menge von Schwefelsäure, so wie wegen der Quantität der möglicher Weise aus einer gegebenen Menge von Speise zu erwartenden schwefelsauren Metalloxydate (die ich der Kürze wegen immer Vitriole nennen werde) dienten zuvörderst die durch Analyse aufgefundenen Mischungsverhältnisse der Speise. Nach diesen war folgende Berechnung aufzustellen: 10,12 Blei geben 10,89 Bleioxyd; diese erfordern 3,91 trockne Schwefelsäure zur Sättigung. 1,57 Kupfer geben 1,97 Oxyd, bedürfen 1,99 Schwefelsäure; 23,72 Nickel geben 30,13 Oxyd, welches 31,75 Schwefelsäure erfordert; 8,10 Kobalt geben 10,29 Oxyd und diese erfordern 10,95 Schwefelsäure; 35,43 Eisen geben 48,87 Oxydul, welche zur Sättigung 52,43 Schwefelsäure bedürfen. Der Gesammtbetrag an wasserfreier Schwefelsäure auf 100 Th. Speise würde = 101,03 sein. Da nun die käufliche Schwefelsäure als Hydrat durchschnittlich in 100 Theilen 18 Wasser enthält, so würden 101,03 + 22 Aq. = 123 Theile so eben ausreichen. Da aber ferner das Arsenik (die geringe Menge Silber kommt nicht in Betrachtung) auch einen Theil Schwefelsäure zerlegt und bei einer jeden solchen chemischen Zerlegungsweise ein Antheil Schwefelsäure ungenutzt gegen das Ende des Processes verloren geht, so sind zum gehörigen Aufschliessen und Zersetzen von 100 Theilen gut gerösteter Speise 150 Theile englische Schwefelsäure wenigstens zu nehmen. Dann würde man krystallisirte (d. i. Krystallwasser haltende) Vitriole zu erwarten haben:

a) Eisenvitriol*) 180,03 a 100, Fe 25,43 $\ddot{S}$ 29,09 Aq. 45,48.

b) Nickelvitriol 111,96 a 100 Ni 26,91 $\ddot{S}$ 28,35 Aq. 44,74.

c) Kobaltvitriol 36,08 a 100: Co 28,52 $\ddot{S}$ 30,47. Aq. 41,01.

d) Kupfervitriol 6,51 a 100: Cu 31,78 $\ddot{S}$. 32,14 Aq. 36,07

ferner

nicht krystallisirbar und wasserfrei:

3) Bleivitriol 14,30 a 100: Pb 73,56 $\ddot{S}$ 26,44.

Nach Aufstelluug vorgehender Resultate wurden nun nachfolgende Versuche zum Theil geleitet:

b) *Anfang der Zerlegung der Speise ohne vorhergegangene Röstung.* Da bekanntlich metallisches Eisen in wässriger Schwefelsäure auflöslich ist, so gedachte ich, der rohen Speise zuvörderst ihren Eisengehalt durch eine solche Säure zu entziehen. Es wurden daher 1000 Gran höchst fein gepulverter Speise mit 520 Gran englischer Schwefelsäure sechsfach mit Wasser verdünnt in einer Porcellanschaale übergossen. Schon in der Kälte fand ein bemerkbarer Angriff unter Gasentbindung statt. Das entbundene Gas roch ziemlich stark nach Schwefelhydrogen und schwärzte sogleich über die Schaale gehaltenes Silber; verrieth auch durch den Geruch etwas Arsenik, weshalb ich die Schaale unter einem guten Zuge aufstellte. Als sich nach 4 Stunden selbst keine einzelnen Bläschen mehr zeigten, erwärmte ich die Schaale bis zum gelinden Sieden der Flüssigkeit, wobei der Bodensatz fleissig aufgerührt wurde, noch zwei Stunden lang und erhielt, als die Flüssigkeit etwa auf die Hälfte concentrirt war, sie auf ungefähr derselben Höhe durch Nachgiessen von Wasser.

Nach erfolgter Filtration, Aussüssung, Abdampfung, Krystallisation und dem Trocknen des Rückstandes erhielt ich überhaupt:

750 Gran krystallisirten blassgrünen Eisenvitriol

und

831 Gran Rückstand.

*) Ein wenig mehr Eisenvitriol würde durch das zum Fällen des Kupfers gebrauchte Eisen entstehen.

Es war mithin ungefähr 133 Gran Eisen, d. i. ein reichliches Drittheil des Eisengehalts der Speise ausgezogen worden. Der erhaltene Eisenvitriol zeigte nicht die geringste Spur von Nickel oder Kobalt, aber geringe Spuren von Zink und Mangan. So war mithin die beabsichtigte völlige Extraction des Eisens nicht erfolgt und wahrscheinlich der übrige durch Arsenik und die andern Metalle fester gebundene Antheil zurückgehalten worden. Da die übrig gebliebene geringe Mutterlauge noch etwas freie Säure enthielt, so fand ich es für überflüssig, dieselbe Extraction noch einmal zu wiederholen, und schritt daher zur Fortsetzung der Behandlung des Rückstandes.

c) Es wurde nämlich der verbliebene, getrocknete, 831 Gran wiegende Rückstand von b. einem ganz gelinden zweistündigen Glühfeuer ausgesetzt und fein aufgerieben. Ich hatte dabei die Absicht, das Eisen und allenfalls das Blei, aber weniger das Nickel und das Kobalt zu oxydiren. Bei dieser Durchglühung entwickelten sich Dämpfe von arseniger Säure; ein Beweis, dass durch die Schwefelsäure ein Theil Arsenikeisen zerlegt worden war. Das Speisepulver hatte bei dem Oxydationsprocesse nur 50,21 am Gewichte zugenommen, bei welcher geringen Zunahme die Verflüchtigung des Arseniks zu berücksichtigen ist.

d) Das Oxydat = 881,21 Gran wurde mit 450 Gran englischer Schwefelsäure und eben so viel Wasser übergossen und, wie schon mehreremale angegeben, in der Porcellanschaale der Einwirkung erhöhter Temperatur übergeben. Als die Masse bis zur Trockne gebracht war, wurde sie mit hinreichendem Wasser aufgerieben und gehörig ausgekocht und filtrirt, auch der Rückstand gehörig getrocknet. Er wog noch 610 Gran.

e) Aus der erhaltenen Lauge wurde 14,1 Kupfer, mithin ziemlich der völlige Kupfergehalt niedergeschlagen.

f) Nach mehrmaligem Eindampfen und Krystallisiren gab diese Salzlauge 970 Gran eines Eisenvitriols, der aber allerdings schon einige Procente Nickelvitriol enthielt. Von aufgelöstem Kobaltoxyd war in demselben nichts zu finden. Ich hatte nun überhaupt s. b. 750 und + 790 = 1720 Gran Eisenvitriol erhalten. Es fehlten also der Berechnung a. nach noch 80 Gr. des möglichst aus 1000 Gran Speise zu Erhal-

tenden. Die von der Krystallisation übrig gebliebene Mutterlauge konnte nun noch einige Procente enthalten. Ich dampfte sie daher auf einem Platinschälchen zur Trockne ein und trieb, als der Rückstand trocken war, noch etwas freie Schwefelsäure aus. Es verblieben dabei 10,2 trockner = 18,7 krystallisirter Eisenvitriol. Da nun aber der zuletzt erhaltene Eisenvitriol noch Spuren von Nickelvitriol enthielt, so musste noch etwas Eisen in der extrahirten Speise vorhanden sein. In allem war mithin erhalten 1738,7 Eisenvitriol.

g) Der unter d. erhaltene Rückstand wurde nun nochmals dem Oxydationsprocesse unterworfen. Ich erhielt ihn unter stetem Umrühren in mässiger Rothglühhitze. Auch hier entwickelten sich anfänglich ungefähr 10 Minuten lang arsenikalische Nebel. Die oxydirte Masse wog 691 Gran.

h) Sie wurde, fein aufgerieben, zum dritten Male mit Schwefelsäure, und zwar mit 580 Gran englischer und eben so viel Wasser, auf die oft angegebene Weise, aber einige Male mit Wasser aufgeweicht und von Neuem gekocht, behandelt.

i) Nach weiterer Behandlung mit Wasser und nachfolgenden Abdampfungen und Krystallisationen erhielt ich:

1008,2 Gran Nickelvitriol vom ersten Anschusse,
204,3 Gran Nickelvitriol vom zweiten Anschusse,
120,1 Gran gemischten Vitriol aus der Mutterlauge,

1332,6 Gran.

Der Nickelvitriol vom ersten Anschusse war ziemlich rein und zeigte nur unbedeutende Mengen von Eisenoxydul, aber etwas mehr Kobaltoxyd. Der Nickelvitriol vom zweiten Anschusse war eisenfrei, aber kobaltreich, und das Salz der Mutterlauge war eine grünlich-braunrothe Salzmasse, deren Bestandtheile ausser Nickel und Kobalt viel arsenige Säure, wie auch etwas Antimon- und Wismuthoxyd enthielten, und wurde als unbrauchbar betrachtet.

k) Die beiden Vitriole vom ersten und zweiten Anschusse wurden nun nochmals in siedendem Wasser gelöst und umkrystallisirt, wodurch 913,5 eines fast chemisch reinen Nickelvitriols erhalten wurden, welches mithin das Ausbringen bei möglichst sorgfältiger Behandlung ist. Diesemnach wären, wenn der Nickelvitriol auf eine der angegebenen Arten zu Gute ge-

macht würde, aus 1000 Theilen Speise 181 oder 18 pC. Nickelmetall zu erhalten.

l) Endlich wurde der von der letzten Behandlung mit Schwefelsäure verbliebene Rückstand, welcher noch 257 Gran wog, sorgfältig und unter stetem Zusatz von Kohlenstaub abgeröstet, wobei sich fortwährend starke schwefelicht-saure und arsenikalische Dämpfe entwickelten, und das Abgeröstete wurde auf die bekannte Weise mit schwarzem Fluss in einer Probirdute reducirt, wonach ein ziemlich weicher Bleikönig von 97 Gran Gewicht erhalten wurde. Nach dem Abtreiben dieses Bleikönigs wog das Silberkorn 28 Loth 1 Quentchen nach Probirgewicht, das ist aus 1000 Speise 0,801.

m) *Vergleichung des Ausbringens aus 1000 Gewichtstheilen Speise mit demjenigen, was vermöge der Berechnung zu erwarten war.*

Es sollte ausgebracht werden.		Es wurde ausgebracht.	Es ergab sich Verlust.
Eisenvitriol	1800,3	1738,7 zum Theil noch etwas nickelhaltig.	61,3
Nickelvitriol	1119,6	913,5	206,1 zum Theil im Eisenvitriol, zum Theil in der kobaltischen Mutterlauge.
Diese sollten geben:		Diese waren zu berechnen auf:	
Nickelmetall	237,20	181	56,20
Kupfer	17,50	14,10	3,40
Blei	101,20	97,0	4,20
Silber	0,890	0,801	0,089.

n) *Resultat der Operationen B. b. bis l.* Es ergiebt sich aus vorstehender Tabelle, dass die Verluste bei der ausgeführten Scheidungsmethode nicht erheblich sind und dass es allerdings möglich erscheint, das Nickel nebst dem Kupfer, Blei und Silber auf diesem Wege gut auszubringen und daneben eine bedeutende Menge Eisenvitriol zu erzeugen. Dessenungeachtet halte ich auch diesen von mir versuchten Scheidungsweg des Nickels — zumal es nicht gelang, das Eisen sogleich, wie ich erwartete, durch die Extraction auszuziehen — für die Ausführung im Grossen wegen seiner Weitläufigkeit für zu kostbar; auch dürfte es schwer fallen, den Process

so genau als es mit 1000 Gran Speise geschehen konnte, durchzuführen. Schon das Anlagscapital für eine Bleipfanne, gusseiserne Kessel, einen Dampfkessel, Reverberir- und Krummofen so wie Trocken- und andre Räume würde nicht unbedeutend ausfallen.

C. Verschiedene Versuche über das Zugutemachen der Speise auf dem Feuerwege.

Da die vorstehenden Versuche es höchst wahrscheinlich machen, dass man durch Hülfe der Schwefelsäure die fragliche Speise nicht ohne überwiegenden Kostenaufwand wird bearbeiten können, auch andere Scheidungswege, z. B. durch Salpetersäure oder Salpetersalzsäure und Schwefelhydrogen, noch kostspieliger ausfallen würden, so versuchte ich andere Wege bei höherer Temperatur, durch welche man wenigstens die Speise reinigen, ihren Blei-, Silber- und Kupfergehalt ausziehen und vielleicht abfallende Schmelzproducte benutzen könnte, ausfindig zu machen.

1. *Versuch, die rohe Speise auf Blaufarbe zu benutzen und in der dabei wieder fallenden Speise den Nickelgehalt zu concentriren.* Es wurden zu einer Blaufarbenprobe beschickt: 3 Probircentner gepulverte rohe Speise mit eben so viel gereinigter Pottasche und mit derselben Menge Quarzmehl. Die Beschickung wurde, wie gewöhnlich, in einem kleinen Thonhafen verschmolzen. Nach beendigtem Schmelzen fand sich ein Speisekönig von 2 Probircent. 28 Pfund Gewicht unter dem Glase. Das Glas war schwarz und zeigte auch aufgestossen keine blaue Farbe, war mithin unbrauchbar. Das abgesetzte Metall war spröde, gelblich-weiss und von ebenem Bruch. Es zeigte sich bei der Prüfung mit Salpetersäure zwar eisenfreier als rohe Speise, so dass es nur wenig arseniksaures Eisenoxydhydrat hinterliess und eine schon reinere grüne Solution als die rohe Speise gab; da aber das gebildete Glas nicht brauchbar war, so war die Ausführung dieser Bearbeitung im Grossen aufzugeben.

2. Derselbe Versuch wurde wiederholt mit solcher Speise, die durch Behandlung mit wässriger Schwefelsäure (s. Vers. B. b.) zum Theil vom Eisen gereinigt war. Das bei diesem Versuche fallende Glas gab zwar aufgestossen ein Blau, aber

bei weitem unlieblicher, obgleich satter als die Muster O. G., daher ebenfalls nicht brauchbar. Der erhaltene Speisekönig war übrigens reiner als der vorige.

3. *Versuch über die Einwirkung des Schwefelkaliums auf die rohe Speise.* Es wurden gemengt: Speisepulver 4 Lth., gereinigte Pottasche 2 Loth und Schwefelblumen 6 Quentchen. Das Gemenge wurde in einem hessischen bedeckten Schmelztiegel der allmählig verstärkten Wirkung des Feuers übergeben. Der abgesetzte König wog 2 Loth 3 Quentchen, hatte mithin 5 Quentchen oder 31,2 p. C. am Gewichte verloren. Er zeigte sich auf dem Bruche zinnweiss mit einigen Blasenräumen, in welchen krystallinische Partien ansassen. Bei der Prüfung mit Salpetersäure und andern Reagentien zeigte sich, dass das Metall seinen Eisengehalt ziemlich verloren hatte. In der Schlacke fand sich gegen meine Erwartung wenig Schwefelnickel, aber viel Schwefeleisen und etwas Schwefelkupfer. Das Metall war nickelreicher als die rohe Speise, aber noch sehr bleiisch, arsenikalisch und kobalthaltig, also weit entfernt, ein reines Schwefelnickel in der Schlacke auszubringen, daher musste auch jeder Gedanke an die Ausführung dieser Scheidungsmethode im Grossen, abgesehen von ihrer Kostspieligkeit, aufgegeben werden.

4) Eben so wenig gelangen die Versuche, die nähere Affinität des Schwefels zum Eisen zur Reinigung der Speise zu benutzen. Ich vermengte nämlich gepulverte rohe Speise in verschiedenen Verhältnissen, als 2 Speise und 1 Schwefel, 4 Speise und 1 Schwefel, 8 Speise und 1 Schwefel, brachte das Gemenge, mit ein wenig grobem Kohlenstaub bedeckt, in hessische Tiegel und gab zuerst Cement- und darauf Schmelzfeuer. Nach der Schmelzung fand ich aber in keinem der Tiegel abgesonderte Gruppen, sondern homogene Metallmassen, ziemlich hart, spröde, von fast ebenem Bruch. Das Metall der ersten Beschickung hatte 9,35 p. C., das der zweiten 7,75 und das der dritten 6,21 p. C. zugenommen. Es waren mithin die neu gebildeten Schwefelmetalle, wahrscheinlich Schwefeleisen, Schwefelblei und Schwefelkupfer, innig mit den Arsenmetallen in der Speise zusammengetreten.

5) *Versuche, durch Rohsteinbildung das Silber und Kupfer nebst einem Antheil von Eisen aus der Speise zu zie-*

hen und dadurch den Nickelgehalt der Speise zu erhöhen. Bei diesen Versuchen lag die Vermuthung zum Grunde: es werde das Fünffach-Schwefeleisen des gemeinen Schwefelkieses sich zu etwa Zweifach-Schwefeleisen durch das freie Eisen der Speise umbilden und sich mit dem Silber- und Kupfergehalt auf die Oberfläche der an Eisen dadurch ärmer gewordenen Speise begeben. Es wurden daher beschickt: No. 1. 18 Probircent. Speise mit 2 Probircent. silberfreiem Eisenkies; No. 2. 16 Probircent. Speise mit 4 Probircent. Kies und No. 3. 10 C. Speise mit 10 Cent. Kies. Das Gemenge wurde in hessischen Tiegeln, jedes mit 3 Probircentnern gepulverter Freiberger Bleischlacke und etwas grobem Kohlenklein bedeckt und alle 3 Tiegel mit ihrem Inhalte dem gehörigen, Anfangs gelinden, nachher verstärkten Feuer übergeben.

Der Tiegel No. 1. lieferte 19⅓ Probircent. einer homogenen Masse ohne abgesonderten Stein.

Der Tiegel No. 2. gab 18½ Probircent. schwefeleisenhaltige Speise und eine ganz dünne Schicht Rohstein.

In dem Tiegel No. 3. fand sich ein Speisekönig von 16¼ Probircent. Speise und darüber eine Scheibe von 3 Probircent. Rohstein an Gewicht. Der Rohstein enthielt nach der Probe des Herrn Bergguardein Klemm 2⅝ Loth und die Speise 1¾ Loth Silber. Da nun durch diese Operationen abermals die Speise, wie deren Gewichtszunahme deutlich zeigt, mehr durch Schwefeleisen verunreinigt wurde und selbst da, wo sich Rohstein abgesondert hatte, die Speise nicht völlig entsilbert war, so gab ich es auf, die letztere, mit noch mehr Kies beschickt, zu verschmelzen, so wie überhaupt eine solche Roharbeit zur Ausführung im Grossen vorzuschlagen.

Besser gelang endlich

6) Der Versuch, die Speise, durch Glühung oxydirt, mit etwas Bleischlacken vermengt, zu verschmelzen, dadurch das Silber und das Nickel in der Speise zu concentriren, auch das Blei und einen Theil des Kupfers nebst dem grössten Theile des Eisens zu verschlacken.

a) Um dieses zu bewerkstelligen, wurden 1000 Gran der gröblich gepulverten Speise sehr sorgfältig bis zur möglichst zu erlangenden Oxydation 3½ Stunde lang mässig auf dem Muffelblatte durchglüht. Die oxydirte Speise wog

1091 Gran, hatte mithin 9 p. C. am Gewichte zugenommen. Sie wurde mit 250 Gran zerriebener Freiberger guter Bleischlacke gemengt und in einem wohl verschlossenen hessischen Tiegel einem zweistündigen Windofenfeuer, in welchem die Schwarzkupferprobe gut gelingt, ausgesetzt.

Nach Eröffnung des Tiegels fand sich ein Speisekönig von 387,30 Gr. am Boden und über demselben eine wohlgeflossene Schlacke von schwärzlicher Farbe, deren Gewicht wegen Adhäsion an den Tiegel nicht bestimmt werden konnte. Ich werde nun im Folgenden das erhaltene Metall Raffinatspeise und die Schlacke Raffinatschlacke vom Speiseschmelzen nennen.

Die Raffinatspeise war schön zinnweiss von Farbe, der Bruch ziemlich eben und von bedeutender Härte so wie schwer zerspringbar und daher etwas schwer im Stahlmörser zu zerreiben. Feile und Politur gaben ihr das Ansehen von 12löthigem Silber *).

b) Ehe ich zur analytischen Untersuchung der Raffinatspeise überging, wiederholte ich den Versuch 6. a. mit der Abänderung, dass ich die rohe gepulverte Speise nur zwei Stunden lang und noch etwas schwächer durchglühen liess, übrigens ganz wie beim vorigen Versuche verfuhr. Das von diesem Schmelzen erhaltene Raffinatmetall wog 568,37, also 181,07 Gran mehr als das bei stärkerer Oxydation erhaltene. Es war auch nicht zinnweiss, sondern von der Farbe des grauweissen Roheisens auf dem Bruche **). Es ergab sich aus diesem Versuche die Nothwendigkeit, die Speise, um ihren Nickelgehalt möglichst zu concentriren, so weit es sein kann durch Glühung zu oxydiren.

c) Um nun etwas mehr von der Raffinatspeise zu erhalten und um die Quantität derselben, welche auszubringen steht, mit noch mehr Sicherheit kennen zu lernen, wurden 5000 Gran derselben gleich dem Versuch 6. a. bearbeitet. Der erhaltene Metallkönig wog 1948,60; hätte, wenn der Ausfall dem des Versuchs 6. a. völlig gleich gewesen wäre,

*) Es liegt eine Probe dieser Raffinatspeise anbei.

**) Auch von dieser geringern Raffinatspeise liegt eine Probe anbei.

1936,50 wiegen sollen, war mithin das Unbedeutende von 12,10, d. i. ungefähr 1 p. C. reichlich schwerer als der König bei dem ersten Versuche ausgefallen. Die äussern Eigenschaften desselben waren denen der Raffinatspeise vom Versuch 6. a. völlig gleich.

d) Resultat der quantitativen Analyse des Raffinatmetalles.

Nachdem verschiedene qualitative Untersuchungen desselben vorausgegangen waren, unternahm ich mit 100 Gran die quantitative Zergliederung und fand:

Nickel	55,69	
Arsenik	32,58	
Eisen	7,79	
Kupfer	1,88	
Silber	0,20	= 7 Loth im Probircent.
	98,14	
Hierüber Spuren von Blei und Schwefel so wie Verlust	1,86	
Summa	100,00.	

Demnach waren auf die durch Versuch 6. a. erhaltenen 387,30 Gran Raffinatmetall zu berechnen:

Nickel	215,70
Arsenik	126,23
Eisen	30,11
Kupfer	6,23
Silber	000,78
	379,05
Blei- u. Schwefelspuren nebst Verlust	8,25
Summa	387,30.

e) Die Raffinatschlacke *) von den Schmelzversuchen 6. a. und 6. c. wurde fein zerrieben und mit dem 10fachen ihres Gewichtes Salpetersäure von 1,25 sp. Gew. mehrere Stunden lang in gelindem Sieden, wobei etwas heisses Wasser nachgegossen wurde, erhalten. Die von dem grauschwarzen Rückstand abfiltrirte Solution hatte eine gelblich-braune Farbe mit einem deutlichen Stiche in das Röthliche. Ein Theil dieses Filtrats wurde mit Ammoniak

*) Es liegt ein Stück dieser Raffinatschlacke anbei.

abgestumpft und gab, sowohl durch Schwefelsäure als auch durch chromsaures Kali und Schwefelhydrogen aufgelöstes Bleioxyd *) zu erkennen. Ein anderer Theil des Filtrats wurde ebenfalls durch Ammoniak beinahe neutralisirt und gab, mit Kochsalzsolution versetzt, nur eine höchst geringe Menge an Chlorsilber **) als Absatz bei langem Stehen. Blankes Eisen beschlug in dem Filtrate, etwas mit Wasser verdünnt, mit einem Kupferhäutchen. Sehr deutlich erschien ein Kobaltoxydgehalt des Filtrats durch Uebersättigung mit kohlensaurem Ammoniak, dessen Lösung schön blass rosenroth über einem starken Sediment von Eisenoxydulhydrat stehen blieb. Da die Farbe dieser Lösung durchaus nicht in das Blaue oder Purpurfarbene spielte, so war kein Nickeloxyd in die Schlacke übergegangen.

Die Behandlung der Raffinatschlacke mit Salpetersalzsäure gab ganz ähnliche Resultate; nur hatte die Auflösung mehr Eisenoxyd und Spuren von arseniksauren Verbindungen. Der nach der Behandlung mit dieser Säure verbliebene Rückstand war bis zum Grauweissen entfärbt und theilweise aufgequollen. Die Raffinatschlacke enthielt demnach viel Eisenoxyd, ziemlich viel Kobalt- und Bleioxyd, etwas Kupferoxyd und Spuren von Silber- und Arseniksäure.

Das Resultat des Raffinatschmelzens der Speise war mithin:

a) dass sich ihr Gehalt an Nickel und Silber um mehr als das Doppelte gesteigert hatte, wobei, wie man leicht aus Vorstehendem berechnen kann, nur ein geringes Ausbringen in Vergleichung mit den Bestandtheilen der rohen Speise von 2,22 pC. Nickel und von 0,012 Silber, zum Theil in die Raffinatschlacke übergegangen, stattfand. Da sich nun kein Nickel in der Schlacke fand, so muss wohl durch Eindringen oder Adhäsion an den Tiegel der Nickelverlust entstanden sein; denn eine Verflüchtigung dieses Metalles in bedecktem Tiegel und unter Schlacke

*) Der Gehalt der verwendeten Bleischlacke gab durch die gewöhnliche Bleiprobe 2 Pfd. im Probircentner; die Raffinatschlacke enthielt nach dieser Probe 11½ Pfd.

**) Die Cappellenprobe gab 0,43 Loth im Probircentner.

ist nicht anzunehmen. Es müsste nach diesem das Nickel entweder bei dem Durchglühen der rohen Speise nicht völlig oxydirt worden sein, oder es hatte bei dem Raffinatschmelzen Sauerstoff an das Eisenoxydul abgesetzt.

b) Der Gehalt an Arsenik in der Raffinatspeise zeigte sich auch um mehr als das Doppelte erhöht. Es waren daher durch das Rösten entstandene arsenik- und arsenigsaure Verbindungen durch das Eisenoxydul ebenfalls reducirt, wobei sich das Arsenikmetall sogleich an das Nickel begab. Aus allem diesen geht zugleich — da trotz der grossen Hitze sich nur wenig Arsenik verflüchtigt hatte — die grosse Affinität des Nickels zum Arsenik hervor.

c) Der Kupfergehalt der rohen Speise hatte sich getheilt und war als Metall an die Raffinatspeise und als Oxyd (oder Oxydul?) an die Raffinatschlacke übergegangen.

d) Die Raffinatspeise war nun von Eisen grösstentheils, vom Kobalt ganz und vom Blei bis auf eine Spur gereinigt hervorgetreten.

e) Die Raffinatschlacke hatte den Eisengehalt der Speise bis auf einen Rest als Oxyd, das Blei desgleichen nebst etwas Kupferoxyd und eine Spur von Silber aufgenommen.

Will man nun diese Reinigungsmethode der Speise im Grossen ausführen, so muss:

1) die gepochte und gesiebte Speise im Flammenröstofen bis zur gehörigen Oxydation durchglüht und

2) die oxydirte Speise mit etwa 25 pC. gepochter und gesiebter guter Bleischlacke gemengt, entweder in einem stark ziehenden Reverberirofen mit ausgetieftem Thon-Kieselherde oder in Häfen eines Blaufarbenglasofens eingeschmolzen werden.

3) Die erhaltenen bleireichen Schlacken können als Zuschlag bei der Roharbeit dienen, wobei man ihren Bleigehalt grösstentheils in den Rohstein bringen kann.

4) Die Raffinatspeise kann mit ihrem Silber- und sehr erhöhtem Nickelgehalt an ein Speiseamalgamirwerk (z. B. z. Oberschlema) abgelassen werden. Da deren Silbergehalt bis auf 7 Loth gebracht worden ist, so wird sie sich für sich allein oder in Verbindung mit andrer silberhaltigen Speise recht gut durch die Amalgamation entsilbern las-

sen, und die dabei fallenden Rückstände sind wie andre dergleichen auf Nickel zu benutzen. Wegen der Bezahlung des Nickel- und Silbergehaltes p. C. Raffinatspeise muss man sich mit den Abnehmern verständigen. Um letztere wegen des möglichen Nickelverlustes zu decken, wäre vielleicht der Centner Raffinatspeise anstatt 55,69 p. C. Nickelgehalt nur mit 50 p. C. anzusetzen.

Nun vermag ich zwar ohne weitere im Grossen anzustellende Versuche den ökonomischen Werth dieser von mir vorgeschlagenen Reinigungsmethode der fraglichen Speise nicht zu bestimmen; es scheint jedoch nach einer ungefähren Beurtheilung, dass sich die Kosten des Pochens und Röstens der Speise so wie der Verschmelzung der gerösteten ohne irgend einen werthvollen Zuschlag nicht so hoch belaufen dürften, um nicht bei dem Ausbringen von 20 bis 21 p. C. (selbst auch vielleicht bei dem im Grossen nur 18 p. C.) Nickel und etwa 19 Mark Silber aus 100 Centner roher Speise, nebst der Vermehrung der Bleischlacke und ihres Gehaltes an Blei (das wenige Kupfer nicht mit gerechnet), einen, wenn auch mässigen, Ueberschuss zu geben.

Es ist in bisheriger Berechnung der Werth des Pfundes Nickel zu 20 Groschen und jener des Lothes Silber in der Speise mit 12 Groschen 3 Pfennigen angesetzt worden.

Dieses würde auf 100 Centner Speise betragen:

für 18 Centner Nickel	1650 Thlr.	
— 19 Mark Silber	155 „	4 Gr.
	1805 Thlr.	4 Gr.

Und für diese Summe getraue ich mir mit einem Ueberschusse 100 Cent. Speise zu raffiniren, ihren Silbergehalt durch Amalgamation auszuziehen und die verbleibenden Rückstände auf Nickelschwamm zu bearbeiten.

Zur Ausführung dieser Methode der Bearbeitung der Speise im Grossen dürften sich nun Blaufarbenwerke, auf welchen silberhaltige Speise amalgamirt und aus den Amalgamirrückständen Nickel bereitet wird, am besten eignen. Es wäre ihnen die rohe Speise gegen eine festzustellende Vergütung ihres Nickel- und Silbergehalts abzulassen. Die Oxydation der Speise kann in dem Kobalterzröstofen und die Verschmelzung in den Häfen des Blaufarbenofens unternommen werden. Die Raffinat-

speise ist wie gewöhnliche silberhaltige Speise zu amalgamiren (s. Winkler über europäische Amalgamation, Freiberg 1833. S. 196). Der dabei fallende Amalgamirrückstand giebt dann durch Reduction über einem Krummofen nickelreiche Speise, aus welcher wie gewöhnlich Nickelschwamm für die Argentanfabricanten zu bereiten steht. Die zum Raffinatschmelzen nöthigen Bleischlacken können von einem benachbarten Silberhüttenwerke entnommen und bleireicher wieder dahin abgeliefert werden, woselbst man sie bei der Roharbeit mit zuschlagen kann. Uebrigens wäre es noch zu versuchen, ob nicht auch eine andere gut schmelzende Schlacke, z. B. eine gut verglaste Eisenhohofenschlacke dieselben Dienste leisten könnte.

XXX.

Ueber die tantalhaltigen Mineralien.

Von

Thomas Thomson.

(Records of gen. science, vol. IV. No. XXIV. December 1836. S. 407.)

Die tantalhaltigen Mineralien sind so selten, dass, so viel ich weiss, bisher noch kein Versuch gemacht worden ist, eine mineralogische Beschreibung derselben zu geben, noch weniger sie einer chemischen Analyse zu unterwerfen. Dr. Torrey zu Neuyork schickte mir vor kurzem mehrere Exemplare von Columbit von einem neuen amerikanischen Fundorte und bat mich zugleich, das Mineral einer chemischen Analyse zu unterwerfen. Bei der Untersuchung ergab sich, dass es eine bisher von den Mineralogen noch nicht erwähnte neue Species sei. Diess veranlasste mich, den baierischen Columbit zu untersuchen, wovon ich bereits vor 20 Jahren ein Exemplar zum Geschenke erhalten hatte. Diese letztere Varietät wird in Mineraliensammlungen gefunden und scheint einerlei mit dem im brittischen Museum befindlichen Exemplare von Columbit zu sein, das ursprünglich von Hatchett untersucht wurde. Aus einer Angabe in Haidinger's Ausgabe von Mohs's Mineralogie *) erhellt, dass dieses Mineral von Vogel und dem Grafen Bor-

*) Band II. S. 392.

kowski analysirt wurde, und es werden die Resultate ihrer Analyse gegeben, obgleich ich nicht weiss, wo sie bekannt gemacht worden *).

Der Tantalit von Kimito in Finnland, ursprünglich von Ekeberg untersucht und nachher von Berzelius analysirt, macht eine dritte Species aus **), während ein anderes Exemplar von demselben Orte, das von Nordenskjöld entdeckt und gleichfalls von Berzelius analysirt wurde, eine vierte Species ausmacht ***). Ich beabsichtige, in dieser Abhandlung eine kurze Nachricht von den Charakteren und der chemischen Zusammensetzung dieser vier Species zu geben.

1) Torrelit.

So nenne ich die aus Neuyork vom Dr. Torrey erhaltene neue Species.

Der Torrelit ist vor kurzem in einem Granitfelsen zu Middleton im Staate Connecticut gefunden worden, wo er zufällig von den Arbeitsleuten entdeckt wurde, die Feldspath für eine Porcellanmanufactur brachen.

Am gewöhnlichsten kommt er in unregelmässigen Massen, ungefähr von der Grösse einer Lambertsnuss vor, obwohl er zuweilen krystallisirt ist, wie aus einem Bruchstücke eines Krystalls erhellt, welches ich besitze. Seine Gestalt ist ein vierseitiges Prisma.

Seine Farbe ist schwarz oder zum wenigsten viel dunkler als die des Columbits. Die Oberfläche ist irisirend und spielt ins Blaue und Schwarze.

Metallglanz unvollkommen, fast Harzglanz, indem er dem der Cherrykohle sehr ähnlich ist. In einer Richtung ist er unvollkommen blätterig. Querbruch körnig. Undurchsichtig.

Härte 4,25. Specifisches Gewicht 4,8038.

*) Diese Resultate sind folgende:

Tantalsäure	75	74
Zinnoxyd	1	0,4
Eisenoxyd	17	20
Manganoxyd	5	4,6
	98	99.

**) Afhandlingar IV. 262.

***) Afhandlingar VI. 237.

Vor dem Löthrohre schmilzt er mit kohlensaurem Natron und Borax zu einer dunkelrothen Perle, woraus die Anwesenheit von Eisen erhellt. Bei einem grossen Ueberschuss von kohlensaurem Natron tritt die charakteristische grüne Farbe des Mangans hervor. Wird er fein gepulvert, so ist seine Farbe dunkel chokolatenbraun.

1) 100 Gran, der Rothglühhitze ausgesetzt, verloren 0,35 Gran an Gewicht, welche als Wasser betrachtet wurden.

2) 20 Gran, von dem fein gepulverten Mineral, wurden mit 160 Gran krystallisirtem doppeltschwefelsaurem Kali vermischt und in einem Platintiegel über einer Argandschen Spirituslampe allmählig erhitzt. Eine mässige Hitze wurde so lange unterhalten, bis das Salz nicht mehr kochte. Darauf wurde sie zur Rothglühhitze gesteigert, und das Ganze wurde wenigstens eine Viertelstunde flüssig erhalten.

3) Die rothe Masse wurde nach der Erkaltung weiss mit einem Stiche ins Schieferblaue. Sie wurde in Wasser aufgeweicht und endlich in Salzsäure 24 Stunden digerirt. Das Ganze wurde darauf auf ein Filter gebracht und das auf dem Filter gesammelte weisse Pulver mit siedend heissem Wasser gewaschen. Darauf wurde es an der freien Luft getrocknet und 24 Stunden mit einer Auflösung von Aetzammoniak digerirt.

4) Die ammoniakalische Lösung wurde dann abfiltrirt und mit Salzsäure gesättigt. Ein weisser flockiger Niederschlag erfolgte, der nach dem Glühen eine etwas braune Farbe annahm und 0,09 Gran wog.

Vor dem Löthrohre schmolz er unter Aufbrausen und bildete mit kohlensaurem Natron eine sehr weisse undurchsichtige Perle. Mit Borax und doppeltphosphorsaurem Natron schmolz er zu durchsichtigen Perlen, von denen die letztern etwas gelb aussahen. Diesen Erscheinungen zufolge betrachtete ich es als Tantalsäure, die eine ganz geringe Menge Eisen enthielt. Es war augenscheinlich keine Wolframsäure, die ich dadurch hatte entdecken wollen, dass ich die Tantalsäure in Ammoniak digerirte *).

Ich wusste zuvor nicht, dass Tantalsäure in Ammoniak

*) Wolframsäure war von Ekeberg im Tantalit aufgefunden und diese Entdeckung von Berzelius bestätigt worden.

löslich sei, erkannte es aber bei nachstehenden Versuchen. Die aufgelöste Menge ist jedoch immer sehr gering, und nach dem Glühen wird die Tantalsäure ganz unlöslich in Ammoniak.

5) Die zurückbleibende Tantalsäure wog nach dem Glühen 15,24 Gran. Während des Glühens hatte sie einen deutlichen Stich ins Gelbe und behielt nach dem Erkalten eine merklich bräunliche Farbe. Sie wurde daher dem Gewichte nach mit sechsmal so viel wasserfreiem und kohlensaurem Natron gemischt und geschmolzen.

Die geschmolzene Masse hatte nach der Erkaltung eine etwas grüne Farbe, woraus sich die Anwesenheit von Mangan ergab. Sie wurde im Wasser aufgeweicht, in Salzsäure digerirt und das Ganze auf ein Filter gebracht, um die Tantalsäure zu sammeln. Diese wurde mit siedendem Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht. Sie wog nach dem Glühen 14,69 Gran. Die ganze Tantalsäure beträgt also 14,78 unter Zurechnung der im Ammoniak aufgelösten. Sie war sehr schön weiss und anscheinend rein.

Die salzsaure Auflösung, welche das Natron und die Unreinigkeit von der Tantalsäure enthielt, wurde mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natron in einer Flasche gekocht. Eine dunkelbraune Substanz fiel zu Boden, die nach dem Aussüssen, Trocknen und Glühen 0,55 wog und rothes Manganoxyd war.

6) Die salzsaure Auflösung (No. 3) wurde so vollkommen als möglich neutralisirt und dann mit benzoësaurem Ammoniak gemischt und digerirt. Das Eisen wurde als benzoësaures Eisenoxyd gefällt. Nach dem Glühen wog es 3,48 Gran = 3,13 Gran Eisenoxydul.

7) Die so vom Eisen befreite Flüssigkeit wurde mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natron gemischt und gekocht. Der Niederschlag war nach dem Aussüssen und Glühen rothes Manganoxyd und wog 1,23 Gran, so dass er mit den 0,55 Gran (von No. 5) 1,78 Gran rothes Manganoxyd = 1,6 Gr. Manganoxydul ausmachte.

Die Bestandtheile des Torrelits sind daher:

Tantalsäure	14,78	73,90
Eisenoxydul	3,13	15,65
Manganoxydul	1,60	8,00
Wasser	0,07	0,35
	19,58	97,90.

Um die atomistische Zusammensetzung dieses Minerals zu bestimmen, müssen wir uns erinnern, dass das Atomgewicht der Tantalsäure 25,75, des Eisenoxyduls 4,5 und des Manganoxyduls 4,5 beträgt. Theilen wir die vorhergehenden Zahlen durch diese Atomgewichte, so erhalten wir:

	Atome:
Tantalsäure	2,87 oder 1,6
Eisenoxydul	3,48 oder 1,96
Manganoxydul	1,77 oder 1,00.

Diese Zahlen lassen keinen Zweifel übrig, dass die wahre Zusammensetzung des Minerals ist:

1½ Atom Tantalsäure
2 Atome Eisenoxydul
1 Atom Manganoxydul.

Da die Basen zweimal so viel Atome haben als die Tantalsäure, so sehen wir, dass der Torrelit aus doppelttantalsauren Salzen besteht, und da zweimal so viel Atome Eisenoxydul als Manganoxydul vorhanden sind, so besteht er offenbar aus:

2 Atomen doppelttantalsaurem Eisen
1 Atom doppelttantalsaurem Mangan.

Daher ist seine Formel:

$$2 f_2 \dot{T}a \; mn_2 \dot{T}a.$$

2) *Columbit (Bodenmais-Tantalit).*

Der Name Columbit, den Hatchett dem im brittischen Museum befindlichen Exemplare ursprünglich beilegte, kann völlig angemessen den baierischen Exemplaren beigelegt werden, weil starke Gründe vorhanden sind, die Zusammensetzung beider als fast gleich zu betrachten*).

Gustav Rose, in seinen Elementen der Krystallographie, die im Jahre 1833 herauskamen, theilte die zuvor auf dem Continente unter dem Namen Tantalit zusammengefassten Mine-

*) Diess hat bereits Gustav Rose gethan.

ralien in zwei Species. Die eine, welche aus den zu Bodenmais gefundenen Exemplaren und dem im brittischen Museum befindlichen aus Massachusetts besteht, nennt er Columbit; die andere, welche aus den finnländischen Exemplaren besteht, die von Nordenskjöld aufgefunden wurden und beim Zerstossen ein zimmetbraunes Pulver gaben, nennt er Tantalit. Er erwähnt einen schönen Krystall von Columbit, der sich in der Königl. Sammlung zu Berlin befindet, in dem die Flächen auf beiden Seiten des Krystalls frei liegen; er war aber nicht im Stande, seine Winkel zu messen, noch sein Gefüge zu bestimmen.

Das in meinem Besitze befindliche baierische Exemplar ist ein Krystallbruchstück von schwarzer Farbe, die aber heller ist als die des Torrelits. Fein gepulvert, behält es immer noch seine schwarze Farbe. Wird aber das Pulver bis zum Rothglühen erhitzt, so wandelt es sich in Chokolatenbraun um, wie der Torrelit, obgleich es blos $\frac{1}{2000}$ seines Gewichtes verliert.

Das Gefüge ist blätterig. Seine Gestalt ist ein flaches vierseitiges Prisma.

Undurchsichtig. Glanz halbmetallisch, in den Harzglanz geneigt. Bruch unvollkommen muschlig.

Härte 6 oder 6,25. Specifisches Gewicht nach meinen Versuchen 6,0380. Diess ist genau das in Haidinger's Uebersetzung von Mohs's Mineralogie angegebene specifische Gewicht, woraus erhellt, dass seine Beschreibung sich auf dasselbe Mineral bezieht, das sich in meinem Besitze befindet.

Die Erscheinungen vor dem Löthrohre sind beim Columbit dieselben wie bei dem Torrelit. Es ergab sich daraus die Anwesenheit von Eisen und Mangan.

Ich analysirte 20 Gran baierischen Columbit genau auf dieselbe Weise, wie ich bereits den Torrelit analysirt hatte. Da aber meine Menge beschränkt war, so gab ich mir noch mehr Mühe, jeden Verlust zu verhüten. Die Folge davon war, wie es oft unter solchen Umständen der Fall ist, dass ich einen geringen Ueberschuss erhielt. Ich will auch noch erwähnen, dass, als das aus dem Mineral abgeschiedene Eisenoxydul geglüht und darauf in Salzsäure digerirt wurde, es 0,2 Gran Tantalsäure zurückliess. Woraus sich denn ergab, dass dieselbe vor dem Glühen nicht allein im Ammoniak, son-

dern auch in der Salzsäure etwas löslich ist. Folgendes war das Resultat meiner Analyse:

Tantalsäure	15,93	79,65
Eisenoxydul	2,80	14,00
Manganoxydul	1,51	7,55
Zinnoxyd	0,10	0,50
Feuchtigkeit	0,01	0,05
	20,35	101,75.

Werden diese Zahlen durch ihre Atomgewichte getheilt, so erhalten wir:

	Atome:
Tantalsäure	3,09 oder 1,987
Eisenoxydul	3,11 oder 2,000
Manganoxydul	1,67 oder 1,070.

Diese Zahlen kommen sehr nahe:

2 Atomen Tantalsäure
2 Atomen Eisenoxydul
1 Atom Manganoxydul;

woraus sich als Bestandtheile des Columbits ergeben:

1 Atom doppelttantalsaures Eisen
1 Atom tantalsaures Mangan;

seine Formel ist daher $f_2 \dot{T}a + mn \dot{T}a$.

Sie weicht von der des Torrelits darin ab, dass sie ein halbes Atom Tantalsäure mehr enthält. Der Torrelit besteht aus 1½ Atom Tantalsäure, verbunden mit 3 Atomen Eisen- und Manganoxydul, während der Columbit aus 2 Atomen Tantalsäure, verbunden mit 3 Atomen von denselben Basen, besteht.

Dr. Wollaston analysirte 5 Gran des ursprünglichen Exemplars im brittischen Museum und erhielt:

Tantalsäure	4,00	oder 80
Eisenoxydul	0,75	oder 15
Manganoxydul	0,25	oder 5
	5,00*)	100.

Diess kommt meiner Analyse ziemlich nahe. Eine grosse Genauigkeit kann bei einer Analyse nicht erwartet werden, die nach einem so kleinen Maassstabe vorgenommen wurde. Sie kommt aber, denke ich, nahe genug, um keinen Zweifel in Betreff der Identität des im brittischen Museum befindlichen Co-

*) Phil. Trans. 1809. S. 248.

lumbits und des zu Bodenmais gefundenen übrig zu lassen. Diess wird noch mehr durch das specifische Gewicht des erstern Exemplars bestätigt, das nach Hatchett's Angabe 5,918 beträgt.

3) *Tantalit.*

Die finnländischen Exemplare des Tantalits, bei deren Untersuchung Ekeberg die metallische Substanz entdeckte, der er den Namen Tantal gab, wurden ihm von Geyer gesendet; es ist jedoch nicht genau bekannt, aus welchem Theile von Finnland sie kamen. Berzelius vermuthet, dass sie zu Skogsböle in dem Kirchspiele von Kimito gefunden wurden, wo man versucht hatte, Zinn zu erhalten, für dessen Oxyd der Tantalit gehalten worden war. Bei Ekeberg's Tode wurde seine Mineraliensammlung vom Dr. Macmichael gekauft, von welchem Berzelius alle darin befindlichen Exemplare des Tantalits erhielt. Eins derselben war ein kleines Stück, dessen specifisches Gewicht von Ekeberg auf dem dabei befindlichen Zettel zu 7,236 angegeben worden war. Das übrige war gepulvert worden, augenscheinlich zum Behufe einer Analyse.

Berzelius beschreibt diesen Tantalit nicht, und seine Menge war so gering, dass er blos im Stande war, ein Grm. oder 15,433 Gran zu seiner Analyse zu verwenden, und obgleich einige Anomalien dabei vorkamen, so war es ihm doch unmöglich, sie durch Wiederholung der Analyse zu beseitigen. Klaproth hatte offenbar dasselbe Mineral bei seiner Analyse des Tantalits. Er giebt folgende kurze Beschreibung desselben:

Farbe eisenschwarz, amorph. Glanz halbmetallisch, hart, brüchig. Farbe der Streifen schwarzgrau und ein wenig braun. Specifisches Gewicht 7,300 *).

Seine Bestandtheile, wie sie durch Berzelius's Analyse bestimmt wurden, sind:

Tantalsäure	83,2
Eisenoxydul	7,2
Manganoxydul	7,4
Zinnoxyd	0,6
	98,4 **).

*) Beiträge V, 2.
**) Afhandlingar IV, 262.

Werden diese Zahlen durch das Atomgewicht jedes der Bestandtheile dividirt, so erhalten wir:

	Atome:
Tantalsäure	3,23 oder 2,018
Eisenoxydul	1,6 oder 1,000
Manganoxydul	1,64 oder 1,025.

Diese Zahlen lassen keinen Zweifel, dass die Zusammensetzung des Tantalits sei:

2 Atome Tantalsäure
1 Atom Eisenoxydul
1 Atom Manganoxydul.

Die Anzahl der Atome der Säure und der Basen ist daher gleich. Offenbar besteht er aus:

1 Atom tantalsaurem Eisen
1 Atom tantalsaurem Mangan.

Seine Formel ist daher $\dot{f}\ddot{T}a + \dot{m}n\ddot{T}a$.

Er weicht vom Columbit darin ab, dass er 1 Atom Eisenoxydul weniger enthält, das mit einer gleichen Menge von Tantalsäure und tantalsaurem Mangan verbunden ist.

4) *Ferrotantalit.*

Unter den in Ekeberg's Sammlung gefundenen Exemplaren des Tantalits war eins in Pulver, welches Rostfarbe hatte und wobei die Bemerkung sich befand, dass es von einem einzelnen Tantalitkrystalle erhalten sei, dessen specifisches Gewicht 7,936 betrug. Berzelius versuchte dieses Pulver im Jahre 1815 zu analysiren; das Resultat war aber unbefriedigend. Im Jahre 1818 erhielt er von Nordenskjöld ein Exemplar von Tantalit von Kimito, das beim Zerstossen ein zimmtbraunes Pulver gab, welches er der Analyse unterwarf *). Diese Varietät, oder vielmehr diese neue Species, unterscheide ich durch den Namen Ferrotantalit, weil sie fast ganz aus Tantalsäure, verbunden mit Eisenoxydul, besteht.

Farbe schwarz.

In unregelmässigen Massen, mit einigen Anzeichen krystallinischer Flächen, obwohl sich die Krystallform nicht ausmitteln lässt.

*) Afhandlingar VI, 237.

Metallglanz im Allgemeinen grösser als der des gewöhnlichen Tantalits. Innerer Glanz oft geringer, wegen der grossen Risse in dem Mineral, deren Oberflächen einen irisirenden Anlauf zeigen.

Bruch uneben. Hart genug, um Glas zu ritzen. Specifisches Gewicht 7,655.

Pulver dunkel röthlich-braun, je feiner es jedoch gestossen wird, desto heller wird es.

Säuren wirken nicht darauf.

Vor dem Löthrohre wird er für sich allein nicht verändert. Mit Borax löst er sich in ganzen Stücken sehr langsam oder gar nicht auf. Als feines Pulver löst er sich sehr langsam auf. Das Glas hat eine grüne Farbe, in der weisse Theilchen schwimmen, und wird durch Flattern nicht weiss. In doppeltphosphorsaurem Natron löst er sich weit leichter auf, und das Glas hat dieselbe Farbe als bei gewöhnlichem Tantalit. Ein Zusatz von Salpeter zeigt eine geringe Menge Mangan an.

Mit kohlensaurem Natron löst er sich nicht auf. Wird er aber mit einer Mischung von kohlensaurem Natron und Borax auf Kohle erhitzt und einer guten Reductionsflamme ausgesetzt, so erhält man Körner von Zinn.

Berzelius, der ihn der Analyse unterwarf, erhielt:

Tantalsäure	85,85
Eisenoxydul	12,97
Manganoxydul	1,61
Zinnoxyd	0,80
Kalk	0,56
Kieselerde	0,72
	102,51 *).

Diese Zahlen, durch die Atomgewichte der Körper dividirt, geben:

*) Afhandlingar VI, 243. Der Ueberschuss rührt wahrscheinlich davon her, dass die Menge der Tantalsäure in dem Mineral zu hoch angenommen wurde. Hätte sie sich auf 83,43 belaufen, so würden die Atome der Säure und der Basen gleich gewesen sein. Nun ist der Unterschied zwischen 85,85 und 83,43 2,42, was dem Betrage des Ueberschusses sehr nahe kommt.

	Atome:	
Tantalsäure	3,33	oder 1,00
Eisenoxydul	2,88	oder 0,97,
Manganoxydul	0,36	

offenbar also:

1 Atom Tantalsäure

1 Atom Eisen- und Manganoxydul.

Der Unterschied zwischen ihm und dem gewöhnlichen Tantalit ist, dass er statt aus 1 Atom Eisenoxydul und 1 Atom Manganoxydul, verbunden mit 2 Atomen Tantalsäure, aus 2 Atomen Tantalsäure, verbunden mit 1,777 Atomen Eisenoxydul und 0,223 Atom Manganoxydul, besteht. Oder, was auf dasselbe hinausläuft, wir können ihn betrachten als bestehend aus:

9 Atomen Tantalsäure

8 Atomen Eisenoxydul

1 Atom Manganoxydul.

Seine Formel ist daher $8\,f\,\dot{T}a + mn\,\dot{T}a$.

Diess sind die Charaktere und die Zusammensetzung der vier Mineralspecies, die aus Tantalsäure bestehen, verbunden mit Eisenoxydul und Manganoxydul, und sie haben folgende Formeln:

1) Torrelit $2f_2\,\dot{T}a + mn_2\,\dot{T}a$.

2) Columbit $f_2\,\dot{T}a + mn\,\dot{T}a$.

3) Tantalit $f\,\dot{T}a + mn\,\dot{T}a$.

4) Ferrotantalit $8\,f\,\dot{T}a + mn\,\dot{T}a$.

Wir wollen jetzt ihre specifischen Gewichte mit einander vergleichen:

1) Torrelit	4,8038
2) Columbit	6,0380
3) Tantalit	7,3000
4) Ferrotantalit	7,6550.

Mit der Zunahme der Tantalsäure nimmt daher auch das specifische Gewicht zu, woraus sich ergiebt, welches grosse specifische Gewicht die Tantalsäure haben müsse.

Die Krystallform des Torrelits und Columbits ist verschieden. Wahrscheinlich haben der Tantalit und der Ferrotantalit jeder seine eigenthümliche Krystallform, obgleich man wegen der Verschiedenheit ihrer Mineralien und des unvollkommenen Zustandes der Krystalle darüber noch nicht hat zur Gewissheit kommen können.

Der Torrelit und Columbit sind hinsichtlich ihrer Härte verschieden, indem die des erstern 4,25 und die des letztern 6,25 beträgt. Tantalit und Ferrotantalit werden als hart beschrieben, wir wissen jedoch ihre Härte nicht genau anzugeben.

Nach den vorhergehenden Bemerkungen und Analysen können weder Mineralogen noch Chemiker länger zweifeln, dass die vier in dieser Abhandlung beschriebenen Mineralien vier verschiedene Species ausmachen.

XXXI.

Ueber einige Thonerdesilicate.

Von

R. D. Thomson.

(Aus Records of general science, vol. IV. Nro. XXIII. November 1836. S. 359.)

Die Zusammensetzungen der Kiesel- und Thonerde haben ein grosses Interesse wegen ihres häufigen Vorkommens, der Verschiedenheit ihrer äussern Charaktere, selbst wenn sie hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung einander sehr nahe kommen, und wegen ihrer Nützlichkeit in Manufacturen.

Zur Untersuchung der Zusammensetzung dieser einfachen zusammengesetzten Körper wurde ich dadurch veranlasst, dass ich kürzlich drei Species von Mineralien fand, die verschiedene äussere Charaktere zu besitzen schienen und doch nach denselben mit Gewissheit zu keiner bereits beschriebenen Species gezählt werden konnten. Sie fanden sich alle in Gesteinen, die mit einem rothen Sandsteine in Verbindung standen, der in horizontalen Schichten längs den Ufern des Tweed in der Nähe von Melrose liegt und zu der alten rothen Sandsteinreihe oder Uebergangsformation zu gehören scheint, die zuweilen durch Dämme von Grünstein und Thonporphyr unterbrochen wird. In dem letztern dieser Trappgebirge werden zwei von den erwähnten Mineralien in beträchtlicher Menge gefunden, während das dritte eine Stelle in dem Sandsteine selbst einzunehmen scheint.

Ich werde ihre Charaktere und Zusammensetzung ange-

ben und sie mit den einfachen Zusammensetzungen der Kiesel- und Thonerde, welche bereits untersucht wurden, vergleichen.

1) Das erste dieser Mineralien habe ich Tuésit *) von Tuésis, dem Flusse Tweed, genannt. Es kommt in Adern im Porphyr vor, der mit dem alten rothen Sandsteine in Verbindung steht. Seine Farbe ist milchweiss, undurchsichtig; Glanz matt; schneidbar. Härte 2,5. Spec. Gew. von 2,434 bis 2,558.

Vor dem Löthrohre allein wird es blau und brüchig, schmilzt mit kohlensaurem Natron, mit Borax und Phosphorsalze zu einem durchsichtigen Glase. Es bildet einen vortrefflichen Schieferstift. Ein Theil des Minerals wurde fein gepulvert und mit kohlensaurem Natron geschmolzen. Nach Abscheidung der Kieselerde auf die gewöhnliche Weise wurde die Thonerde vermittelst Aetzkali in Gestalt schöner weisser Flocken gefällt und nach Bestimmung ihres Gewichtes unter Zusatz von Kali in Schwefelsäure aufgelöst. Regelmässige Krystalle von schwefelsaurer Kali-Thonerde waren das Resultat der allmähligen Abdampfung der Auflösung. Die übrig bleibende Flüssigkeit wurde nach Abscheidung der Thonerde durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Das Product war eine kleine Menge Kalk. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde bis zur Trockne abgedampft, die trocknen Salze bis zum Rothglühen erhitzt, in reinem Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Natron gekocht. Es erfolgte ein Niederschlag von Magnesia. Dieser wurde nach dem Wiegen in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst. Es löste sich Alles auf, bis auf eine sehr kleine Menge Kieselerde, die eine bernsteinfarbige Perle gab, wenn sie vor dem Löthrohre mit kohlensaurem Natron **) geschmolzen wurde. Das Wasser betrug bei einem Versuche 13,5 Procent, bei einem andern 13,2.

Die Bestandtheile sind:

*) Siehe die Beschreibung in Thomson's Mineralogy, vol. I. S. 214.

**) Diess ist ein eigenthümlicher Zustand der Kieselerde, der, wie es den Chemikern wohl bekannt ist, gegen das Ende der Analyse vorkommt, weswegen sie oft irrig für Titansäure gehalten wurde.

Kieselerde	44,300	4 Atome
Thonerde	40,400	3 Atome
Kalk	0,755	
Magnesia	0,500	
Wasser	13,500	2 Atome
	99,455.	

Die Formel zur Darstellung ihrer Zusammensetzung, die ich anzunehmen geneigt bin, ist:

$$2\,Al\,S + Al\,S_2 + 2\,Aq.$$

Nach Berthier's Ansicht würde sie sein:

$$2\,Al\,S_2 + Al\,Aq.$$

Werden jedoch Kalk und Magnesia in Berechnung gebracht und nimmt man an, dass sie die Thonerde ersetzen, so hätten wir nach Professor Thomson's Formel:

$$3\,Al\,S + 2\,Al\,S_2 + 3\,Aq.$$

Wir finden, dass mehrere Analysen dieser Zusammensetzung entsprechen, besonders eine von Boussingault, eine Analyse des Halloysits, wie er ihn nennt, vom Guatequa in Neugranada, der in einem Kohlenschiefer mit Anthracit gefunden wurde, von einer weichen Consistenz war, mit einem käseartigen Bruche, und im Wasser durchsichtig wurde; und zwei Analysen des Kaolin's von Berthier.

	Halloysite von Guatequa*)	St. Yrieux**)	Schneeberg***)	
Kieselerde	45,0	46,8	43,6 = 4	Atome
Thonerde	40,2	37,3	37,7 = 3	„
Kali		2,5		
Eisenoxyd			1,5	
Wasser	14,8	13,0	12,6 = 2	„
	100	99,6	95,4.	

Es ist ganz einleuchtend, dass diese der von mir gegebenen Formel entsprechen. Die Halloysite Berthier's weichen wesentlich in ihrem äussern Charakter vom Tuésit ab. Das Exemplar von Anglar, nahe bei Lüttich, besitzt eine Dichtigkeit von 1,8 bis 2,00, oder nach Ingelspach Larivière von

*) Ann. de Chim. L. III. 439.
**) Traité des Essais par la voie sèche par M. Berthier I, 58.
***) Ebendaselbst.

1,82 bis 2,09*). Bruch dicht, wachsartig, muschlig, rein weiss oder bläulich, mit dem Nagel gekratzt, nimmt er unter den Fingern eine Politur an. Er wird in Adern von Eisenoxydhydrat, mit Bleiglanz, kohlensaurem Blei und Galmei vermischt, gefunden, die durch einen Uebergangskalkstein gehen, in Massen, die von der Grösse einer Faust bis zu der eines Kubikmeters verschieden waren. Zwei Exemplare gaben**):

	Anglar.	Hall.	
Kieselerde	39	39	4 Atome
Thonerde	34	35	3 „
Wasser	26	25,5	5 „
	99	99,5	

Ihre Formel ist:

$$2\ Al\ S + Al\ S_2 + 5\ Aq.$$

Wird also der Kalk und die Magnesia als nicht zu der Zusammensetzung des Tuésites gehörig betrachtet, so haben wir Halloysit, der mit demselben eine Unterart desselben Minerals ausmacht, aber entschieden deutliche Charaktere besitzt, die vermuthlich durch Zusatz von 3 Atomen Wasser veranlasst wurden. Es scheint nothwendig zu sein, den Ausdruck Halloysit auf diejenigen Zusammensetzungen zu beschränken, die aus Kiesel- und Thonerde in dem Verhältnisse von 4 Atomen zu 3, nebst 5 Atomen Wasser bestehen, während der Tuésit dieselbe Menge fester Körper, aber blos 2 Atome Wasser enthält.

2) Thonerdedoppeltsilicat oder Walkerde. Dieses Mineral wird in runden Massen in dem Bette eines Stromes, in Verbindung mit Thonporphyr, nahe bei Maxton gefunden. Specifisches Gewicht 2,394.

Mit Salpeter, Natron und Phosphorsalz schmilzt es vor dem Löthrohre zu einer undurchsichtigen Masse. Mit Borax schmilzt es zu einer durchsichtigen Perle, die heiss blass bernsteingelb und nach dem Erkalten farblos erscheint. Seine Farbe ist gelblich weiss, Bruch erdig, weich, die Finger beschmuzend, und wird von dem Nagel, dem Tuésit und schwefelsauren Kalk geritzt, hängt sich wie Halloysit an die Zunge an, enthält Krystalle sich zersetzenden Feldspaths, die in der

*) Ann. des Mines V, 310.

**) Traité des Essais I, 58.

Masse zerstreut sind. Ich fand, dass seine Bestandtheile folgende sind:

Kieselerde	57,105	4 Atome
Thonerde	31,850	2 „
Magnesia	2,615	
Wasser	7,280	1 Atom
	98,850,	

und seine Formel ist $2\ Al\ S_2 + Aq$.

Berthier hat ein Mineral, das genau dieselbe Zusammensetzung hat, nur weniger Wasser, zu dem Halloysit gerechnet und ein anderes zum Kaolin, wie sich aus folgender Tabelle ergiebt*)

	Halloysit. Fahlun.	Kaolin. Normandie.	
Kieselerde	46,8	50,0	2 Atome
Thonerde	26,7	28,0	5 „
Eisenoxyd	5,0	5,5	
Magnesia	0,4	0,7	
Kalk	3,0	5,5	
Wasser	13,5	9,5	1 Atom
Kali		2,2	
	95,4	101,4.	

Berthier betrachtet diese beiden Exemplare als Beispiele von Feldspath in verschiedenen Zuständen seiner Zersetzung, und ob er gleich nichts angiebt, wodurch diese Annahme bestätigt würde, so ist es doch möglich, dass seine Vermuthung richtig sei. Ich konnte aber keinen Umstand bemerken, der die Ansicht auch nur im geringsten unterstützte, dass Tuésit oder Walkerde, besonders aber der erstere, auf irgend eine Weise mit dem Feldspath zusammenhängen.

3) In dem bereits beschriebenen Sandsteine kommt eine weiche, weissliche Substanz vor. Sie ist glatt, giebt dem Drucke nach, enthält grünliche Streifen und entspricht der Beschreibung des Steinmarkes. Ihr specifisches Gewicht ist 2,457. Ihre Bestandtheile sind nach meiner Analyse folgende:

*) Traité des Essais I, 60.

Kieselerde	56,850	19,0 Atome
Thonerde	25,000	7,5 „
Kali	6,178	1,0 „
Kalk	3,492	0,5 „
Magnesia	2,640	0,5 „
Wasser	5,840	4,0 „
	100,000	

Ihre Zusammensetzung, mit Einschluss des Kalkes und der Magnesia, wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$8\frac{1}{2}\ Al\ S_2 + K\ S_2 + 4\ Aq.$$

Berthier analysirte zwei Kaoline, die sich dem Steinmarke hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nähern, wobei Magnesia die Stelle des Kali's einnahm.

Kaolin von St. Tropez, $3\ Al\ S_2 + MS_2 + 2\ Aq.$

Kaolin von Mende, $4\ Al\ S_2 + MS_2$.

Der grössern Genauigkeit wegen werde ich eine Uebersicht von der Zusammensetzung der verschiedenen Halloysite und Kaoline geben, die Berthier und Boussingault analysirten, indem ich zugleich die von mir analysirten Mineralien beifüge und ihre Zusammensetzung durch Formeln ausdrücke.

I. 1) Tučsit, $2\ Al\ S + Al\ S_2 + 2\ Aq.$

Unter dieser Species werden begriffen der Halloysit von Guatequa, analysirt von Boussingault, und zwei Kaoline von St. Yrieux und Schneeberg, untersucht von Berthier, und Thon von Anglar.

2) Halloysit, $2\ Al\ S + Al\ S_2 + 5\ Aq.$

mit Einschluss der Halloysite von Anglar und Hall und vielleicht auch von Nontron.

II. Thonerdedoppeltsilicate oder Walkerde.

$$2\ Al\ S_2 + Aq.\ \text{und}\ Al\ S_2 + Aq.,$$

wodurch die Zusammensetzung des Halloysites von Fahlun, des Kaolins aus der Normandie und Walkerde von dem Tweed ausgedrückt wird. Kaolin von Meissen (?) besitzt weniger Wasser $= 3\ Al\ S_2 + 2\ Aq.$

III. Den Namen Lenzinit gab John ursprünglich dem Halloysit von Hall. Er kann ganz angemessen den Thonerdetrisilicaten beigelegt werden, deren Zusammensetzung durch folgende Formel bezeichnet wird:

$$Al\ S_3 + 3\frac{1}{4}\ Aq.$$

IV. Steinmarke, $8\frac{1}{2}$ Al S_2 + K S_2 + 4 Aq.

Unter diese Species können wir vielleicht die Kaoline von St. Tropez und Mende bringen, deren Formeln bereits gegeben wurden.

Bei Aufstellung der vorhergehenden Anordnung war es blos meine Absicht, dazu beizutragen, dass das Studium dieser interessanten Zusammensetzungen vereinfacht werde; denn es scheint nützlicher zu sein, Mineralien nicht nach theoretischen Ansichten, sondern nach ihrer wirklichen Natur zu classificiren. Berthier, dem niemand Genauigkeit bei seinen Analysen abstreiten wird, hat alle die einfachen Thonerdesilicate in eine Classe gebracht. Es lässt sich aber die Frage aufwerfen, ob diese Zusammensetzungen nicht eben so gut wirkliche Species sind als andere uns bekannte Mineralien, oder wenn sie Feldspathe in verschiedenem Zustande der Zersetzung sind, so werden sie in dieser Rücksicht vielen Arten analog sein, die, wie man mit grosser Wahrscheinlichkeit vermuthete, Producte sich zersetzender Felsarten sind.

XXXII.

Beschreibung und Analyse des Emmonites, einer neuen Species des kohlensauren Strontians, aus Amerika.

Von

Thomas Thomson.

(Records of general science Nr. XVIII. Juni 1836. S. 415.)

Das einzige Exemplar dieses Minerals, das ich gesehen, erhielt ich von Sowerby, der es aus Massachusetts unter dem Namen von kohlensaurem Strontian erhalten hatte, wie es vom Professor Emmons, von William's College, genannt wurde. Aus den äussern Charakteren des Minerals erhellte, dass es von allen den Varietäten kohlensauren Strontians, die ich gesehen hatte, sich unterschied. Ich unterwarf es daher der Analyse und fand, dass es aus 9 Atomen kohlensaurem Strontian und 2 Atomen kohlensaurem Kalk bestehe.

Die Farbe dieses Minerals ist schneeweiss, das Gefüge versteckt blätterig, aber eine unvollkommene Spaltbarkeit findet in der Richtung eines geraden rhombischen Prisma's statt.

Bruch in der Richtung der Spaltungsebenen, eben und glatt. Das Mineral hat aber im Allgemeinen ein schuppiges Aussehen und ist einigen Gipsvarietäten nicht unähnlich.

Durchscheinend an den Kanten.

Es lässt sich sehr leicht pulvern.

Härte 2,75. Specifisches Gewicht 2,9463.

100 Gran des Minerals wurden unter Aufbrausen in Salpetersäure aufgelöst, mit Zurücklassung eines Rückstandes von 3,79 Gran, der aus Theilchen von Zeolit bestand, ganz weiss war und sich zwischen den Fingern leicht zerbröckeln liess. Die mit Ammoniak gemischte Auflösung liess einen Gran Eisenoxyd fallen, nebst einer Spur von Thonerde. Die Auflösung, von dem salpetersauren Ammoniak durch Hitze befreit, wog 139 Gran.

Ich untersuchte jetzt die krystallisirte Substanz und fand, dass es eine Mischung von salpetersaurem Strontian und salpetersaurem Kalk und nichts Anderes sei. Der salpetersaure Kalk wurde durch Digeriren des Salzes in absolutem Alkohol abgeschieden.

Daraus liess sich die Zusammensetzung leicht ableiten. Sie kann aber mit gleicher Genauigkeit aus folgenden Daten bestimmt werden:

Der kohlensaure Strontian und Kalk wog 95,21 Gr.

Der salpetersaure Strontian und Kalk wog 139,00 Gr.

Das Atom Strontian wiegt 6,5. Die Anzahl der Atome in 100 Gran des Minerals sei x.

Das Atom Kalk ist 3,5. Die Anzahl der anwesenden Atome sei y.

Das Atom Salpetersäure = 6,75. Die Anzahl der Atome in den salpetersauren Salzen = 5,75 (x + y).

Das Atom Kohlensäure = 2,75. Die Zahl der Atome in den kohlensauren Salzen = 2,75 (x + y).

Wir erhalten aus den salpetersauren Salzen $6{,}5\,x + 3{,}5\,y + 6{,}75\,(x + y) = 139$; oder

$$13{,}25\,x + 10{,}25\,y = 139 \text{ und } x = \frac{139 - 10{,}25\,y}{13{,}25}.$$

Aus dem kohlensauren Salze $6{,}5\,x + 3{,}5\,y + 2{,}75\,(x + y) = 95{,}21$ oder $9{,}25\,x + 6{,}25\,y = 95{,}21$ und

$$x = \frac{95{,}21 - 6{,}25\,y}{9{,}25} \quad \frac{139 - 10{,}25\,y}{13{,}25} = \frac{95{,}21 - 6{,}25\,y}{9{,}25,}$$

indem man die zwei Werthe von x gleich setzt.

Daraus leiten wir ab $y = \frac{24{,}22}{12{,}1} = 2$ sehr nahe.

Hieraus folgt $x = 8{,}94$.

Folglich beträgt der in 100 Gran des Minerals enthaltene Kalk 7 Gran, und der kohlensaure Kalk 12,5 Gran.

Der Strontian in 100 Gran des Minerals beträgt 58,11 Gran und der kohlensaure Strontian 82,69.

Daher sind die Bestandtheile des Minerals:

Kohlensaurer Strontian	82,69
Kohlensaurer Kalk	12,50
Eisenoxyd	1,00
Zeolit	3,79
	99,98.

Da das Eisenoxyd und der Zeolit fremdartige Substanzen sind, so ist einleuchtend, dass das reine Mineral zusammengesetzt ist aus:

2 Atomen kohlensaurem Kalk	12,50
9 Atomen kohlensaurem Strontian	83,25
	95,75.

Es macht eine neue Species des kohlensauren Strontians aus, die wir durch den Namen Emmonit unterscheiden können, nach Professor Emmons, dem wir unsre Kenntniss desselben verdanken.

Diese Species nebst den zwei von kohlensaurem Strontian, die in meiner Mineralogie (vol. I, S. 107.) beschrieben sind, machen die drei folgenden Species aus:

1) Grüner kohlensaurer Strontian 10 Str $\dot{C}$ + Ca $\dot{C}$
2) Brauner kohlensaurer Strontian 7 Str $\dot{C}$ + Ca $\dot{C}$
3) Emmonit 9 Str + 2 Ca $\dot{C}$ oder
$4\frac{1}{2}$ Str $\dot{C}$ + Ca $\dot{C}$.

XXXIII.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Von

W. A. Lampadius.

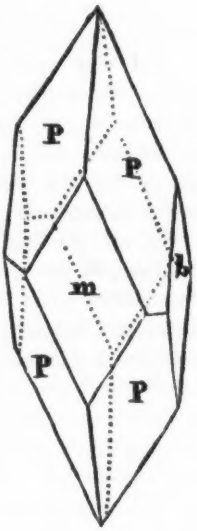
1) Krystallform des Jodins.

Bei einer wissenschaftlichen Unterhaltung mit meinem hochgeschätzten Freunde, Herrn Professor Breithaupt, äusserte derselbe gegen mich den Wunsch: einige gut ausgebildete Krystalle des Jodins zu einer genauen Bestimmung ihrer Form zu erhalten. Sehr gern unterzog ich mich daher einigen Versuchen, recht regelmässige nicht zu kleine Jodin-Krystalle zu erhalten. Ich bediente mich zur Erreichung dieses Zweckes der Lösungen des Jodins in liquidem Kohlenschwefel und in Schwefeläther. Am besten gelang mir die Darstellung recht ausgebildeter Krystalle durch Hülfe des letztern; bei dem Gebrauch des Kohlenschwefels schien durch Zurückbleiben eines Antheils des Lösungsmittels eine Veränderung der regelmässigen Krystallform einzutreten, und zwar erschienen die Krystalle zum Theil nur dendritisch, zum Theil an den Kanten etwas abgerundet. Bei dem letzten Versuche, durch welchen ich die besten Krystalle erhielt, wurden 300 Gran Jodin in 1000 Gran Schwefeläther in einem Glaskolben bei gewöhnlicher Zimmerwärme von 10 bis 16° + R. völlig gelöst. Diese absichtlich, damit die Krystallbildung nicht zu schnell erfolgen sollte, nicht ganz gesättigte braune Lösung übergab ich dem, B. 4. S. 388 dieses Journals, von mir beschriebenen neuen Verdunstungsapparate, ebenfalls bei gewöhnlicher Zimmertemperatur. Nach Verlauf von 5 Tagen war aller Aether allmählig verdunstet, und das Jodin auf der kleinen Porcellanschale völlig angeschossen, und ich konnte 905 völlig reinen Aether der Vorlage wieder entnehmen.

Das Gefäss mit seinen Krystallen wurde Hrn. Professor Breithaupt sogleich nach der Entnehmung aus dem Apparate und mit einer aufgekitteten Glasplatte, um Verdunstung zu verhüten, übersendet.

Nach einiger Zeit erhielt ich von Hrn. Professor Breithaupt folgende Notiz, welche ich nach gemeinschaftlicher

Uebereinkunft zur Veröffentlichung bringen darf: „Ueber die „Art der Krystallisation des Jodins sind bisher verschiedene An„gaben gemacht worden. Die Krystalle sind sehr deutlich, aber „dessen ungeachtet erscheinen die Flächen des Pyramidoëders „nicht selten verzerrt, oder vielmehr „von ungleicher Ausdehnung. So weit „die Augen messen können, ist die „Combination, wie die beistehende Zeich„nung ersehen lässt, aus P = P „dem primären rhombischen Pyrami„doëder und ∞ P $\breve{\infty}$ = b dem brachy„diagonalen Flächenpaare ∞ P $\bar{\infty}$ = m „der makrodiagonalen Flächenpaare zu„sammengesetzt. Es gehört mithin das „Jod in das rhombische Krystallisations„System und scheint darin seinen Di„mensionen nach dem Schwefel am „nächsten zu stehen. Hieraus lässt sich „eine Homöomorphie des Schwefels und „des Jods folgern, die um so interes„santer ist, als sich beide Elemente in „so vielen Beziehungen als nahe Nach„barn zu erkennen geben."



2) Ueber Filtration leichtflüssiger Metalle.

Bisherige mehrfache Erfahrungen zeigen es deutlich, dass in leichtflüssigen Metalllegirungen in einem Uebermaass des Lösungsmetalles krystallinische in stöchiometrischen Verhältnissen gemischte zwei- und mehrfache Verbindungen anderer Metalle schwimmen oder sich zu Boden setzen, wenn die legirte Metallmasse sich in einem Zustande der Liquidität bei mässigem, dem Grade ihrer Schmelzbarkeit angemessenem, Hitzgrade befindet. Auf die Weise erklärt sich z. B. das Absaigern des Bleies vom Bleikupfer; das Reinigen mehrerer Metalle durch Abschäumen; die Trennung mancher Legirungen durch Sedimentirschmelzen (s. Erdmann's Journal für technische und ökonomische Chemie B. 4. S. 92.) so wie die neue Concentrationsmethode des Werkbleies durch Krystallisation nach le Play (s. dieses Journ. f. pract. Chemie B. 10. S. 1).

Vermöge dieser Erfahrungen kam ich auf die Idee, die Reinigung einiger leichtflüssigen Metalle durch Filtration zu versuchen. Ich wählte zu den Versuchen einen runden etwas hohen (10 Zoll hoch) hessischen Schmelztiegel, dessen Boden mit einer einen Zoll im Durchmesser haltenden Oeffnung versehen wurde. In der Höhe von 3 Zoll vom Boden des Tiegels wurde eine mit 2 Linien weiten Löchern, also siebartige Thonplatte eingelegt. Auf diese brachte ich zuerst einen Zoll hoch gröbere Quarzkörner von Erbsengrösse, und der noch übrige Raum wurde bis auf 1 Zoll unter dem Rande mit Quarzgröbe von Linsengrösse und grobem Quarzsande, das ist 4 Zoll hoch mit der erstern und 2 Zoll hoch mit dem letztern, gefüllt. Der so vorgerichtete Filtrirapparat wurde in einen mässig ziehenden Windofen eingesetzt und durch Kohlenumgebung erhitzt. Es zeigte sich hierbei einige Schwierigkeit, die richtige Temperatur zu treffen; denn bei zu hoher floss ungereinigtes Metall mit wenig Absatz durch und bei zu niederer erstarrte die Masse leicht in dem Apparat. Nach und nach fand ich, dass für Blei- und Wismuth-Filtrationen es am besten gelinge, wenn der Tiegel selbst roth glühte, der Filtrirquarz aber ohne Glühschein blieb. Die Zinkfiltration ging nur dann, wenn der Tiegel lichtroth und der Quarz schwach dunkelroth glühte, von Statten. Die Art der Filtration ging am besten vor sich, wenn ich etwa eine welsche Nuss grosse Metallstücke auf die Oberfläche des Filtrirquarzes legte und, daselbst vertheilt, langsam einschmelzen liess. Weniger gut gelang dieser Process durch das Ausgiessen mittelst einer Kelle.

Von mehreren durch Hülfe des beschriebenen Filtrirapparats unternommenen Versuchen will ich nur das esultat dreier am besten gelungenen angeben.

Es wurden legirt:

No. 1. 90 Loth Blei mit 5 Loth Antimon und 5 Lth. Arsenik;
No. 2. 90 Loth Wismuth mit 10 Loth Arsenik;
No. 3. 90 Loth Zink mit 10 Loth Eisen.

Nach der Filtration dieser Legirungen erhielt ich:

von No. 1. 85 Lth. Blei von 0,5 pC. Arsenik- und 1,2 Antimongehalt;
von No. 2. 87 Loth Wismuth von 1,5 pC. Arsenikgehalt;
von No. 3. 84,5 Loth Zink von 1,3 pC. Eisengehalt.

Es waren mithin im Quarz zurückgeblieben:

a) von der Filtration No. 1:

Blei 6,7	Antimon 3,8	Arsenik 4,5

b) und filtrirt:

Blei 83,3	Antimon 1,2	Arsenik 0,5
Sa. 90,0	+ 5,0	+ 5,0 = 100.

a) von No. 2. zurückgeblieben:

Blei 3,0	Arsenik 8,5

b) ausgebracht:

Blei 87,0	Arsenik 1,5
90,0	+ 10,0 = 100.

a) von No. 3. zurückgeblieben:

Zink 5,5	Eisen 8,7

b) abfiltrirt:

Zink 84,5	Eisen 1,3
90,0	+ 10,0 = 100.

Dabei ist wohl anzunehmen, dass geringe Mengen der in der Quarzgröbe zurückgebliebenen Metalle sich im oxydirten Zustande befanden.

Vielleicht geben nun vorstehende Versuche, welche ich gelegentlich mit Abstrichblei, Rohzink, Blockzinn und Rohwismuth fortsetzen werde, Veranlassung zu der Prüfung einer solchen Metallfiltration im Grossen. Gedenkt man dabei den Rückstand wieder zu reduciren, so müsste die Filtration durch leichtflüssigere Gemenge, z. B. durch ein solches aus 2 Theilen gebrannter Thongröbe und 1 Theil Kalksteingröbe, versucht werden. Schliesslich will ich noch bemerken, dass die Rückstände dem Filtrirtiegel noch heiss und No. 1 und 2 dabei rauchend mussten entnommen werden, weil man sie ausserdem nach der Erkaltung fest gesintert nicht gut aus dem Tiegel bringen konnte.

3. Reinigung der Steinguterde durch Salzsäure.

Vor einiger Zeit erhielt ich eine Steinguterde aus der Umgegend von Lommatsch zu einer technisch-chemischen Prüfung. Diese Erde liess sich nach dem Schlämmen, sowohl für sich als auch mit Quarzmehl versetzt, gut formen, und die geformten Probescherben erschienen nach dem Verglühen und Gutbrennen hart, vom Wasser nicht durchdringbar und ohne Risse und Blasen, aber grau-gelblich von Farbe. Ihre Anwendung

konnte daher nur zu gemeinern und durch farbige Glasuren ganz bedeckten Steingutwaaren vorgeschlagen werden. Um aus dieser Erde ein weisses Steingut zu erhalten, liess ich 100 Theile der geschlämmten und getrockneten Erde mit 200 Theilen Wasser, welchem 1½ Theile gemeine rauchende Salzsäure zugesetzt waren, zu einem steifen Brei aufarbeiten und das Gemenge 14 Tage lang in einem hölzernen Fasse stehen. Nach dieser Zeit wurde es mit der nöthigen Menge siedendem Wasser bis zu einer dicklichen Thonmilch aufgerührt und unter zuweiligem Aufrühren noch 14 Tage lang zur Seite gestellt. Zuletzt liess man es 3 Tage lang ruhig stehen und goss eine gelb-bräunliche Flüssigkeit ab. Der Bodensatz wurde hierauf mehrere Male mit kaltem Wasser ausgesüsst.

Die aus der so behandelten Masse geformten und gebrannten Scherben brannten sich nun schön weiss, mit Porcellan verglichen mit noch einem geringen Stich in das Gelbliche, aus. Ich sollte daher glauben, dass bei dem jetzigen sehr niedrigen Preise gemeiner rauchender Salzsäure von diesem Entfärbungsmittel verschiedener Steingut- und Fayancethonarten im Grossen Gebrauch zu machen wäre. Die gebrannten Scherben konnten durch salzsaures Wasser, selbst in der Wärme, wenig entfärbt werden.

4. Genaue Wiederholung eines Versuches, todt gelaugtes Alaunerz durch Behandlung mit Schwefelsäure auf Alaun zu benutzen.

Bereits im Jahre 1832 theilte ich in meinem Aufsatze, die Vervollkommnung der Alaunfabrication betreffend (s. Erdm. Journ. f. techn. u. ökon. Chem. B. XIII. S. 137), einen kleinen Versuch über die Bildung des Alauns durch Schwefelsäure aus bereits ausgelaugtem Alaunerz von Muskau mit und bezog mich dabei auf die bereits von Chaptal vorgeschlagene Alaunbildung aus leicht gebranntem Thon und Schwefelsäure, so wie auf Sprengel's Vorschlag, aus Granit, Gneus und andern kalihaltigen Thonsilicaten Alaun zu bereiten. Seit jener Zeit vermehrte sich meiner Ansicht nach die Aussicht, auf oben genannte Weise, mit Ueberschuss an Verlag, Alaun auf Alaunwerken darzustellen, und zwar 1) weil die Schwefelsäure seit 6 Jahren um das Doppelte im Preise gefallen ist und 2) weil

Dumas in seinem Handbuche der angewandten Chemie, übersetzt von Alex und Engelhardt (s. Bd. II. S. 511), eine neuerdings in Frankreich ausgeführte Methode, Alaun aus leicht gebranntem Thon und Schwefelsäure zu bereiten, beschreibt. Da nun todt gelaugte Alaunerze noch eine hinreichende Menge leicht gebranntes Thonsilicat enthalten, so ist es einleuchtend und wird durch nachstehenden grössern Versuch bewiesen, dass Alaunwerke, welche das Anlags-Capital zur Herstellung neuer Apparate ersparen und den Thon umsonst haben, bei einem geringen Aufwand an Siede- und Arbeitslohn noch besser auf die Kosten kommen müssen, wenn sie ihre todt gelaugten Erze auf diese Weise gehörig benutzen.

Um nun den vorhabenden Versuch so durchzuführen, dass man dessen Resultat für das Ausbringen im Grossen leicht berechnen könne, wendete ich 1 Leipziger K. F. Maass todt gelaugten auf die Halde als unbrauchbar gestürzten Alaunerzrückstand an. Er wurde am 22. Februar 1837 mit 28 Loth Schwefelsäure und 2 Pfund Wasser gleichförmig angefeuchtet und in einer hölzernen Wanne auf einen freien Platz auf meinen Hof gestellt.

Hatte die Sonnenwärme die Masse ziemlich ausgetrocknet, so wurde sie durch folgenden Regen wieder angefeuchtet. Selten aber kam sie, wegen der wasseranziehenden Kraft der Schwefelsäure und der sich allmählig bildenden schwefelsauren Thonerde, ganz zum Trocknen. Eher hatte sie zuweilen bei starken Regengüssen etwas zu viel Wasser. Zum Gegenversuch wurde noch ein zweites Gefäss mit Alaunerzrückstand ohne Schwefelsäure aufgestellt, welches in der Absicht geschah, um sicher zu erfahren, ob der Rückstand nicht vielleicht ohne Zusatz von Schwefelsäure durch die Verwitterung noch schwefelsaure Thonerde entwickle. Am 15. Sept. 1837 liess ich beide Alaunerzrückstände nach einander in einem Laugefässchen mit doppeltem Boden durch 2 K. F. kaltes Wasser auslaugen. Die nicht mit Schwefelsäure versetzte Masse gab eine Lauge von 0,025 spec. Gew., in welcher die Reagentien nur Spuren von schwefelsaurer Thonerde zeigten. Die zweite Lauge hingegen schmeckte sehr zusammenziehend und hatte ein spec. Gew. von 1,121. Sie wurde in einer kleinen Bleipfanne erhitzt und 13 Loth schwefelsaures Kali in derselben

gelöst. Bei der Eindampfung bis auf ½ K. F. setzte sich nur wenig gelbliches Sediment ab. Die von diesem geklärte Lauge gab nun durch weitere Eindampfungen und Krystallisationen 2 Pfund 7 Loth recht schönen Kalialaun.

Auf vorstehende Erfahrung gründe ich nun folgenden Vorschlag zur Ausführung des Verfahrens im Grossen für Alaunwerke:

Ich nehme an, es sei eine Halde Alaunerz von 1500 K. F. dreimal in 3 Jahren durchgearbeitet und habe im ersten Jahre 12 Centner, im zweiten 10 Cent. und im dritten Jahre 7 bis 8 Cent. Alaun gegeben. Anstatt nun den Rückstand auf die Seite zu stürzen, führe man eine neue Halde folgendermaassen auf: Man vermesse die Rückstände karrenweise, den Karren z. B. zu 4 K. F. Inhalt, und übergiesse jeden Karren mit 3 Pfund 16 Loth Schwefelsäure mit etwa dem zweifachen Gewicht Wasser gemengt, mittelst eines leicht einzurichtenden Maasses. Das so mit Schwefelsäure imprägnirte Erz führe man zu einer Halde auf. Es versteht sich, dass eine solche Halde so angelegt wird, dass man die bei Regengüssen entstehende wilde Lauge sammeln und wieder auf die Halde zurückgiessen kann. Nachdem nun diese Halde vom Sommer eines Jahres bis zum Frühlinge des kommenden gelegen hat, wird sie in Arbeit genommen, und wird wenigstens 30 Cent. Alaun liefern, dessen Verkaufspreis, nur zu 4 Thlr. angesetzt, 120 Thlr. Werth beträgt. Der Materialaufwand = 12 Cent. Schwefelsäure zu 3 Thlr. der Cent. = 36 Thlr. und 5½ Centner schwefelsaures Kali, zu 4 Thlr. der Cent. = 22 Thlr., in Summa 58 Thlr. Der Ueberschuss muss mithin bedeutend sein, wenn man erwägt, dass man die Alaunerzgewinnung erspart und statt 12 Cent. Alaun 30 Cent. mit demselben Aufwande aus einer Halde ausbringen kann.

Schliesslich bemerke ich noch, dass die Asche der Braunkohlen, wenn sie, wie es oft der Fall ist, keinen kohlensauren Kalk und Talk enthält, sich sehr gut zur künstlichen Alaunfabrication eignet. Sie enthält eine reichliche Menge leicht durchglühtes Thonsilicat, und ich habe aus der Asche der Braunkohlen aus der Gegend von Teplitz durch gelinde Erwärmung derselben mit Schwefelsäure mehrere Male Alaun bereitet.

5. Endresultat, aus den fortgesetzten Prüfungen atmosphärischer Wässer gezogen.

Mit Bezug auf meine diesen Gegenstand betreffenden früheren Mittheilungen (s. B. I. H. 2. S. 100, B. II. H. 5. S. 281 und B. VI. H. 8. S. 374 dieses Journals) so wie auf Untersuchungen der Meteorwässer von Brandes u. m. a., ziehe ich aus allen angestellten Prüfungen folgendes Endresultat:

a) Bei ruhiger Atmosphäre und nach vorhergegangenen Niederschlägen ist das Atmosphärwasser frei von festen terrestrischen Bestandtheilen, wie z. B. das Schneewasser bei ruhigem Schneien hier zu Freiberg am 3. Februar dieses Jahres bei kaum merklichem Nordwinde.

b) Bei heftigen westlichen Stürmen führt es aus dem atlantischen Ocean aufgetriebene Salztheilchen, vorzüglich Chlorcalcium, oft in bedeutender Menge mit sich; so z. B. am 22. Febr. bei einem Schneewetter mit starkem NW Winde.

c) Bei heftigen Stürmen, die mehr das Continent bestreichen, und zumal bei ausgetrockneter Oberfläche, enthalten die Niederschläge mehr des sogenannten Pyrrhins, wie z. B. der bei SO Sturm am 20 Febr. der folgenden Nacht gefallene Schnee, welcher auch hier und da mehrere Ellen hoch mit Erdstaub vermengt zusammengeweht war.

d) Es giebt kein eigenthümliches Pyrrhin, etwa als atmosphärisches Erzeugniss, sondern die Wolkenbläschen und fallenden Niederschläge entnehmen dem Erdstaube Humussäure und Quellsatzsäure, welche letztere besonders die Ursache ist, dass sich das mit Silbersolution versetzte Atmosphärwasser im Sonnenlichte oft purpurroth und dunkelroth färbt.

XXXIV.

Ueber die Holzsteinbeize und Feuerlöschmasse, worauf Withalm, Architekt in Grätz, am 4. Juli 1834 ein Privilegium erhielt.

Von

Ph. O. Werdmüller von Elgg.

J. B. Withalm in Grätz machte vor einiger Zeit zwei von ihm erfundene Compositionen bekannt, die er Holzsteinbeize und Feuerlöschmasse nannte und mit deren Verkauf in

den meisten Hauptstädten Europa's Commissionshäuser beauftragt sind *). Durch Anwendung der Holzsteinbeize soll Holz (vieler anderer Vortheile gar nicht zu gedenken) bei verschiedenen Verwendungsarten „eine Unzerstörbarkeit und längere Dauer als Stein und Eisen" erlangen, und diese Composition soll nicht allein beim Löschen einer bereits ausgebrochenen Feuersbrunst von grossem Nutzen sein, sondern auch, zum Anstrich benutzt, das Holz schwer verbrennlich machen. — Da nun Withalm später nochmals in der allg. Zeit. seine Erfindung in Betreff der Eisenbahnbauten anpries, liess ich mir von obigen beiden Substanzen Muster kommen, um dieselben zu untersuchen, begierig zu wissen, inwiefern sie wirklich das Angerühmte leisten würden, und woraus sie eigentlich beständen.

Die gedruckte Anweisung zum Gebrauche dieser beiden **) Substanzen, welche ich mit den Mustern erhielt, sagt, dass sie sich in Kellern viele Jahre unverändert erhalten, dass man damit das zu behandelnde Holz entweder wiederholt anstreichen oder darin einweichen müsse, dass in die Aufbewahrungskästen derselben kein Sonnenschein und kein Regen gelangen dürfe, weil durch erstern die „Gradation" erhöht, durch letztern aber, wie der Erfinder scharfsinnig entdeckte, vermindert werde. Ferner, dass man die verbrauchte Beize ja nicht mit Wasser, wohl aber im Nothfalle mit 10 % gutem Essig (!) nachfüllen dürfe; und was endlich die flüssige Feuerlöschmasse anlangt, dass diese, die man in Bottichen unter dem Dache stehen hat, keiner besondern Aufmerksamkeit bedürfe, und dass sie das, was sie durch Eintrocknung verliert, an Gradation „doppelt" gewinne.

Die Analyse dieser Substanzen ausführlich zu beschreiben, scheint überflüssig. Hier also blos die Resultate der damit vorgenommenen Untersuchung.

Die Holzsteinbeize selbst so wie auch die Feuerlöschmasse sind klare, sehr übel riechende Flüssigkeiten von der Farbe einer bereits einige Zeit an der Luft gestandenen Eisenvitriollösung. Das specifische Gewicht der Holzsteinbeize ist 1,2127, das der Feuerlöschmasse 1,2555.

*) Die Bekanntmachung des Hrn. Withalm lassen wir zur Ergötzung der Leser am Schlusse dieser Abhandlung abdrucken. d. R.

**) Von jeder erhielt ich zu verschiedenen Preisen zwei Flaschen mit deutlicher Aufschrift.

Die qualitative Analyse liess Schwefelsäure, Chlorwasserstoff *), dann Kali, Natron, Ammoniak, Talkerde, Eisenoxydul **) und Spuren von Thonerde und Manganoxydul, nebst Wasser und etwas wenigem organischen Stoffe als Bestandtheile beider Substanzen erkennen. Die quantitative Analyse gab folgende Resultate:

	Holzsteinbeize.	Feuerlöschmasse.
Schwefelsäure	0,1009	0,1093
Chlorwasserstoffsäure	0,0463	0,0477
Kali	0,0189	0,0177
Natron	0,0252	0,0267
Ammoniak	0,0008	0,0019 ***)
Talkerde	0,0472	0,0473
Eisenoxydul	0,0196	0,0164
Spuren von Thonerde, Manganoxydul und Wasser	0,7411	0,7330
	1,0000	1,0000,

woraus sich die wahrscheinliche Zusammensetzung dieser beiden Flüssigkeiten an wasserfreien Salzen ergiebt, wie folgt:

	Holzsteinbeize.	Feuerlöschmasse.
Schwefelsaures Kali	0,0350	0,0327
Schwefelsaures Natron	0,0575	0,0609
Schwefelsaures Ammoniak	0,0027	0,0063
Schwefelsaure Talkerde	0,0768	0,0840
Chlormagnesium	0,0490	0,0438
Eisenchlorür	0,0157	0,0152
Spuren von Thonerde, Manganoxydul und Wasser	0,7633	0,7571
	1,0000	1,0000,

wo bei der Holzsteinbeize 0,0104 Eisenoxydul und die Spuren Thonerde und Manganoxydul, und bei der Feuerlöschmasse 0,0018

*) Wird darum als solcher in Rechnung gebracht, weil auch sämmtliche Metalle als Oxyde angeführt werden.

**) Das vorgefundene Eisenoxyd war offenbar aus diesem entstanden und wurde daher ebenfalls nur als Oxydul in Rechnung gebracht.

***) So gering diese Menge Ammoniak ist, so ist dessenungeachtet der Geruch, den diese beiden Flüssigkeiten, mit Aetzkali erwärmt, von sich geben, ungemein stark.

Eisenoxydul nebst den Spuren Thonerde und Manganoxydul übrig blieben. Der Wassergehalt ergiebt sich hier, wie natürlich, auch nach Abzug des dabei eingerechneten Eisenoxyduls, etwas grösser, weil hier der Chlorwasserstoff mit Eisenoxydul und Talkerde zu Eisenchlorür, Chlormagnesium und Wasser combinirt wurden.

Aus dieser Zusammensetzung geht zur Genüge hervor, dass Holzsteinbeize und Feuerlöschmasse die gleichen Flüssigkeiten sind, welche der Verkäufer zur Erzielung grösseren Absatzes unter verschiedenen Namen und zu verschiedenen Preisen ausbietet. Die kleinen Ungleichheiten der Analyse rühren theils von Fehlern, noch mehr aber von den geringen Ungleichheiten der Flüssigkeiten her, die vielleicht zu verschiedener Zeit, unter nicht ganz gleichen Umständen und aus nicht ganz gleichen Urstoffen, wie wir sogleich sehen werden, erzeugt wurden. Ueberdiess enthält die Feuerlöschmasse, sowohl nach der Analyse als nach dem specifischen Gewichte, etwas weniges mehr an festen Bestandtheilen als die Holzsteinbeize.

Hierdurch verfiel ich auf den Gedanken, dass diese Flüssigkeiten wohl irgend eine Art von Mutterlauge sein möchten; und da ich bei einem Besuche der Siedehäuser des Neufelder Steinkohlenwerkes, woselbst durch Verbrennung des Kohlenkleins, Auslaugung der Asche und Zusatz von Seifensiederlauge oder gefaultem Urin Alaun bereitet wird, einen jenem der Holzsteinbeize ganz ähnlichen Geruch bemerkt hatte, so liess ich mir etwas von der daselbst abfallenden Mutterlauge zur Vergleichung kommen. Diese hatte nun ganz den Geruch der Holzsteinbeize, der vermuthlich daher rührt, dass in den langsam brennenden Schutthaufen sich Producte der trocknen Destillation entwickeln, die sich theilweise in den schon verbrannten Theilen des Haufens absetzen, beim Auslaugen der Asche in die Salzlösung übergehen und sich endlich in der Mutterlauge concentriren. Sie hatte ferner die braune Farbe der Holzsteinbeize, 1,27 spec. Gew., enthielt insbesondere auch Eisenoxydul, Ammoniak und nur Spuren von Thonerde und glich der Holzsteinbeize überhaupt ganz vollkommen.

Man kann daher ohne Anstand die Holzsteinbeize und die Feuerlöschmasse, zu deren Erfindung der Verkäufer 11 Jahre verwandt zu haben vorgiebt und die es ihm erst nach vielen

Bemühungen gelungen sein soll in flüssigem Zustande darzustellen, für die Mutterlauge irgend eines sein Kohlenklein auf Alaun benutzenden Steinkohlenbergwerkes erklären; und es ist daher allerdings wahr, dass man diese Flüssigkeiten, wie Withalm in der allgemeinen Zeitung vom 24sten Juni 1837 sagt, woselbst er den Eisenbahnunternehmern zumuthet, von seinem Privilegium Gebrauch zu machen, um den hölzernen Unterlagen grössere Dauer zuzusichern, sich fast jedenorts zu 20 bis 30 Kreuzern pro Eimer verschaffen könne.

Inwiefern man nun einen günstigen Erfolg in Bezug auf die Dauerhaftigkeit des Holzes von dem Gebrauche der Holzsteinbeize erwarten dürfe, bleibt dahin gestellt. Dass das Holz dadurch etwas minder verbrennlich werde, mag allerdings wahr sein; ist es doch eine alte Erfahrung, dass Alaun, vermuthlich aber auch die meisten andern Salze (natürlich mit Ausnahme jener, die lose gebundenen Sauerstoff enthalten), diese Wirkung haben. Indessen kann gar nicht die Rede davon sein, dass das vortreffliche, aber leider sehr kostspielige Fuchs'sche Wasserglas durch die Holzsteinbeize ersetzt werde, und man wird wohl mit gleichem Erfolg sich zum Tränken und Anstreichen des Holzes jener Mutterlaugen bedienen können, die man gerade am leichtesten und wohlfeilsten bekommen kann, insofern sie nicht durch viel freie Säure, besonders Schwefelsäure, oder durch einen bedeutenden Gehalt an stark zerfliesslichen Salzen anderweitige Nachtheile mit sich bringen.

Was endlich die Brauchbarkeit dieser Alaunmutterlauge als Feuerlöschmasse anlangt, so ist sie hierzu allerdings vorzugsweise tauglich, da man sich nicht leicht eine wohlfeilere nicht krystallisirende Lösung von gleichem Salzgehalte und gleich niedrigem Gefrierpuncte wird verschaffen können.

Anhang.

A. Kunst-Nachricht der Fäulniss und Feuer sichernden Holzsteinbeitze *).

Seine Majestät der Kaiser von Oesterreich hat mir unterm 4. Julius 1834 ein ausschliessendes Privilegium auf Holzverbesserung, die ich durch 11 Jahre perfectionirte, für die ganze Monarchie allergnädigst zu ertheilen geruhet, durch welche alle

*) Wiener Zeitung vom 12. Septbr. 1836.

Holzgattungen ohne Anstrich eine Unzerstörbarkeit und längere Dauer als Stein und Eisen bey verschiedenen Verwendungen gewähren, dadurch bewirkt wird, dass man nach meiner Methode zu jeder Jahreszeit ganz grünes Holz schlagen, den zurückgetretenen Saft, welcher der Urstoff der innern Fäulniss und Mutter des Holzwurmes ist, aufzulösen und unter einem mittelst einer verdünnten Steinbeitze, selbst bei eines Baumes Umfang von 2 Wiener Schuhe durch und durch in einigen Stunden zum sogleichen Gebrauche, so wie auch altes Holz sättigen kann, wornach es auch länger den Feuerflammen widerstehet, beinahe um 3 bis 5 Percent schwerer wird, gegen äussere und innere Fäulniss gesichert ist, nicht mehr schwindet, sich desshalb auf Schindel- und Ladendächer, zu Schiffbau, Wehr- und Wohngebäuden, wie auf Troitoirs, für Stollenausbau in Bergwerken, auf Brücken- und Eisenbahnen-Unterlagen, Artillerie- und Fuhrwesens-Wagen, für Gefässe in Papierfabriken, Brau- und Fabriksgebäuden überhaupt, dann auf Breter, Tischlerarbeiten und Fussböden verarbeiten lässt.

Sehr erschwert blieb jedoch bis heute die Anwendung dieser Erfindung im Allgemeinen, weil man das Bauholz oder derley Gegenstände überhaupt in die Fabriken zur Benützung führen sollte, was die hohen Transportkosten nicht gestatteten, meinen Bemühungen ist es nun durch längere Erfahrungen gelungen, diese Steinbeitze auch bald in einem flüssigen Zustand zu Jedermanns Gebrauche liefern zu können, und zwar, auf einen grossen Absatz rechnend, höchst billig die Mass zu 4 kr. C. M., bei 5 Eimer, welche circa 600 Pfund wiegen, wird auch keine Enbalage berechnet.

Jedermann ist überzeugt, dass beym Entstehen eines Feuers schnell ein Schaf Wasser aufgegossen, solches tödtet, allein bey wiederhohlter Anflammung brennet es nur lebhafter wieder auf; wo jedoch die Schindel, Breter und das Dachgerüst überhaupt mit dieser Beitze in einem Jahre dreymahl und dann jedes Jahr einmahl überstrichen werden; da werden die überstrichenen Gegenstände bey angränzendem heftigsten Brande nur schlecht oder gar nicht brennen, ist aber noch überdiess solche Beitze zum Löschen vorhanden, so wird das Feuer sogleich getödtet, und die bespritzten Gegenstände brennen gar nicht mehr. Besonders in den Wintermonaten ist diese Steinbeitze jedem Hause

unentbehrlich, weil solche in den Bodungen unter dem Dach bey 18 Grad Kälte nicht friert. Jeder Käufer erhält eine gedruckte Anwendungs-Methode wie obenerwähnte Holzverbesserung geschieht.

Die Herren Kaufleute, die solche auf feste Rechnung beziehen, so wie jene Herren, die die Selbsterzeugung durch Prämien an sich lösen wollen, belieben sich directe an mich zu wenden, die Einsicht aber über das gerichtliche Erkenntniss der commissionellen Untersuchung bey folgenden Häusern zu nehmen, als: u. s. w.

(folgen die Namen).

Jos. Bened. Withalm,

Architekt, Inhaber von vier k. k. Oesterr. Privilegien und Mitglied der k. k. privil. Landwirthschafts-Gesellschaft in Steyermark.

B. Anwendungs-Methode.

Die Holzsteinbeitze und Feuerlösch-Masse kann in guten Fässern, in Keller gelegt, Jahre lang aufbewahret werden, ohne das solche an Gradation verlieret; obgleich ein 3 bis 5 mahliger Ueberzug das Versprochene leistet, so ist doch zu wünschen, um grünes Holz vollkommen mit der Holzsteinbeitze möglichst zu inpragmiren, dass besonders Holzhändler, die im Grossen handeln, sich eigene Beitzkästen bauen, um das Holz darin zu beitzen. Diese werden in die Erde eingegraben, nämlich so: man gräbt auf einen grossen Zufuhrs- oder Landungsplatz einen grossen Raum aus und legt am Boden und den Seitenwänden Breter von Lerchen- oder Eichenhölzer. Drey Beitzkästen genügen in einer ziemlich grossen Holzhandlung, der erste soll 12 Klafter lang und 2 Klafter breit für Schiffsbauholz, Brükkenbauholz, Mauerbänke und grosses Bauholz überhaupt, der zweyte 8 Klafter lang, 1 Klafter breit für Eisenbahnen-Unterlagen, Fuhrwesenswägen, Wagenräder, lange Breter u. s. w., und der dritte 4 Klafter lang und ½ Klafter breit für Einlegung kürzerer Breter, Schindeln, Meubels, Gefässe und für kleinere Gegenstände überhaupt gemacht werden. Diese Beitzkästen müssen möglichst vor den Zutritt des Regens und der Sonne gesichert werden, das Regenwasser vermindert die Gradation, die Sonne erhöhet solche, darf aber auf das nasse Holz des Zerspringens halber nicht scheinen, wenigstens soll jeder

Gegenstand 100 Stunden in der Beitze liegen, so wie er aber herausgenommen wird, muss längst der Beitzkästen eine grosse Quantität trockener Sand vorhanden seyn, um die Gegenstände damit zu verdecken; damit solche nicht von der Luft zerrissen werden, nach 300 Stunden Lagerung in dem Sande kann man sie dann unter gedeckte Hütten zur Aufbewahrung, oder auch zur sogleichen Anwendung bringen. Die eingetrocknete oder überhaupt in das Holz eingesaugte Beitze ist zwar nicht bedeutend, muss jedoch immer in gleich starke Gradation nach jedesmahliger neuen Einlegung nachgefüllet, und darf ja nie mit Wasser, höchstens im Nothfalle mit 10 p.C. guten Essig nachgefüllet werden. Das Bestreichen mit der Holzsteinbeitze ersetzet auch alle diese Vortheile, muss jedoch öfters geschehen und bey feuergefährlichen Gegenständen jährlich wenigstens einen einmahligen Ueberzug erhalten, dieser geschieht mittelst eines gewöhnlichen Maurerpimsels durch einen Tagelöhner. Die flüssige Feuerlöschmasse bedarf keiner besondern Aufmerksamkeit, sondern solche ist unter Dach und in freyer Luft nur bey Sonnenschein offen, sonst aber gedeckt aufzubewahren. Was solche durch Sonnenschein an Eintrocknung verliert, gewinnet sie doppelt an Gradation.

XXXV.

Ueber die Bereitung des Jods und Broms.

Von

B u s s y.

(Journ. de Pharmacie, tome XXIII. No. I. Jan. 1837. S. 17.)

Das allgemein befolgte Verfahren zur Ausziehung des Jods, welches darin besteht, die Mutterlauge der Varecsoden vermittelst concentrirter Schwefelsäure zu zersetzen, ist, wie schon seit langer Zeit anerkannt wurde, dem Uebelstande unterworfen, dass es sehr veränderliche Resultate in so fern giebt, als oft ein Theil des Jods bei der Destillation entweder als Jodwasserstoffsäure oder als Chlorjod übergeht und als in beiden Fällen in der Menge des Productes immer ein ziemlich bedeutender Verlust entsteht.

Um diesen Nachtheil zu vermeiden, hatte Soubeiran

den Vorschlag gemacht, das Jod aus der Mutterlauge vermittelst schwefelsauren Kupfers zu fällen und nachher das Kupferjodür durch Mangansuperoxyd bei einer hohen Temperatur zu zersetzen *). Aber dieses Verfahren erfordert eine sehr ängstliche Sorgfalt und viel Behutsamkeit, wenn man das ganze in der Mutterlauge vorhandene Jod ausziehen will, und ich glaube nicht, dass es jemals in einer Fabrik angewendet wurde.

Diese Gründe bewogen mich, ein weit einfacheres Verfahren bekannt zu machen, das seit kurzer Zeit von einigen Jodfabricanten angewendet wird. Es wurde (so viel ich weiss) von Barruel, Vorstand der chemischen Arbeiten bei der medicinischen Facultät, entdeckt. Es besteht darin, das Jod aus der Varecmutterlauge vermittelst eines Stromes Chlor zu fällen.

Man nimmt dazu die Mutterlauge der Varecsode. Sie wird bis zur Trockne abgedampft, zu dem Rückstande der Abdampfung wird ein Zehntel ihres Gewichtes gepulvertes Mangansuperoxyd hinzugesetzt, die beiden Substanzen werden gehörig gemischt und das Gemenge bis zum beginnenden Braunrothglühen in einem eisernen Kessel unter häufigem Umrühren erhitzt. Dieses Glühen hat zum Zweck, die Schwefelmetalle und unterschwefligsauren Salze, welche in der Mutterlauge in grosser Menge vorhanden sind, in schwefelsaure Salze zu verwandeln. Es ist sehr leicht zu erkennen, dass diese Zusammensetzungen dadurch in schwefelsaure Salze umgewandelt werden, dass man auf eine geringe Menge der geglühten Substanz Schwefelsäure im Ueberschusse giesst. Ist die Umwandlung vollständig, so darf die Substanz weder Schwefelwasserstoff entwickeln noch Schwefel absetzen.

Sieht man während des Glühens violette Dämpfe sich entwickeln, so muss, um den Verlust von Jod zu vermeiden, die Hitze vermindert werden.

Wenn sich die Schwefelmetalle ganz zersetzt haben, so wird der Rückstand in einer Menge Wasser aufgelöst, die hinreicht, um eine Auflösung von 36° zu erhalten.

Man lässt dann in diese Auflösung einen Strom Chlorgas streichen, wobei man Sorge trägt, sie unausgesetzt mit einer

*) Journal de pharmacie, t. XIII. S. 427.

Glasröhre umzurühren. Die Flüssigkeit färbt sich stark, trübt sich nachher und setzt Jod als schwarzes Pulver ab. Es wird gesammelt und in einer gläsernen Retorte destillirt, um es krystallisirt zu erhalten, wie es im Handel vorkommt. Die einzige Schwierigkeit, welche diese Bereitung darbietet, ist, den rechten Zeitpunct zu treffen, wo man die Wirkung des Chlors einstellen muss, damit es nicht im Ueberschusse hineinkommt, wodurch eine Reaction auf das gefällte Jod hervorgebracht würde. Dieser Ueberschuss von Chlor ist vornehmlich zu fürchten, wenn man aus derselben Mutterlauge das darin enthaltene Brom ausziehen will.

Um keinen Ueberschuss von Chlor zuzusetzen, ist es rathsam, die Flüssigkeit einen Augenblick absetzen zu lassen, wenn man glaubt, dass sie ihrem Sättigungspuncte nahe sei, den Chlorstrom zu unterbrechen und das Gas auf die Oberfläche der Flüssigkeit zu richten. So lange sie noch Jodür aufgelöst enthält, bildet sich auf dieser Oberfläche ein Jodhäutchen. Diess findet nicht mehr statt, wenn das ganze Jod gefällt ist. In diesem letztern Falle klärt sich die Flüssigkeit schnell und behält noch eine etwas röthliche Farbe.

Die Ausziehung des Broms, so wie man sie gewöhnlich betreibt, bietet ebenfalls grosse Schwierigkeiten dar, die sich durch folgendes Verfahren vermeiden lassen.

Dieses Verfahren hat mit dem vorigen die grösste Aehnlichkeit. Es ist, wie dieses, auf die grössere Verwandtschaft des Chlors und auf die Eigenschaft, welche es besitzt, gegründet, das Brom aus seinen Verbindungen auszutreiben. Ausserdem gestattet es, die Mutterlauge von der Jodbereitung zu benutzen, von der bis jetzt kein Gebrauch gemacht wurde.

Diese Mutterlauge enthält noch Brom, welches sich darin als metallisches Bromür vorfindet, wenn man es sich angelegen sein lässt, jedesmal nicht mehr Chlor zuzusetzen, als genau erforderlich ist, das ganze Jod zu fällen. Zu tausend zweihundert und funfzig Theilen dieser Mutterlauge setzt man zwei und dreissig Theile gepulvertes Mangansuperoxyd und vier und zwanzig Theile gewöhnlicher Schwefelsäure zu 66° hinzu. Man giesst das Ganze in eine tubulirte Glasretorte, an die ein gleichfalls tubulirter Ballon angebracht ist, aus welchem eine Röhre ausgeht, die in eine Eprouvette leitet. Die Retorte und

der Ballon, so wie der Ballon und die Röhre müssen ziemlich genau in einander passen, damit es bei dem Apparat weder des Kittes noch der Pfropfe bedarf, die unvermeidlich durch die Wirkung des Chlors zerstört würden.

Wenn alles so eingerichtet ist, wird die Retorte erhitzt, bis die Flüssigkeit zum Kochen kommt. Das Brom verdichtet sich in dem Ballon als rothe ölige Streifen mit einer kleinen Menge Wasser. Man hört mit der Operation auf, wenn sich keine rothen Dämpfe mehr erzeugen.

Indem man den Ballon etwas erwärmt, ohne den Apparat aus einander zu nehmen, lässt man des Brom in die Eprouvette übergehen, wo es durch Abkühlung verdichtet wird.

Die Mutterlauge, welche zu dieser Bereitung gedient hat, muss man nicht eher entfernen, als bis man sich durch Zusetzen einer neuen Menge von Schwefelsäure und Mangansuperoxyd überzeugt hat, dass sie kein Brom mehr enthält.

In Bezug auf obige Abhandlung macht Lutrand im Journ. the pharmacie, Aprilheft 1837. S. 184 folgende Bemerkung: Dieses Verfahren, das Jod und Brom auszuziehen, sei ihm nicht neu. Er habe sich dieses und keines andern Verfahrens schon seit vier Jahren bedient, um das Brom zu bereiten. Er habe sogar einige Modificationen bei demselben eintreten lassen, ohne jedoch das Princip zu ändern.

Anstatt das Brom direct durch Verdichtung der rothen Dämpfe zu erhalten, die sich entwickeln, wenn die Mutterlauge der Salinen mit Chlor behandelt wird, fange er sie in einem bleiernen mit Bruchstücken von Eisen angefüllten Gefässe auf. Es bilde sich Eisenbromür, und nur, wenn eine gewisse Menge von diesem Bromür beisammen sei, werde es behandelt, um Brom daraus zu ziehen.

Bei diesem Verfahren finde der Vortheil statt, dass man in einem sehr kleinen Volumen eine sehr grosse Menge Brom habe. Dieser Umstand dürfe besonders nicht unbeachtet bleiben, wenn im Grossen operirt werde.

XXXVI.

Ueber eine neue Varietät des Alauns.

Von

J. Apjohn.

(Procedings of the royal irish Academy for the year 1836. 37. S. 51.)

Dieses Mineral war 600 (engl.) Meilen nördlich vom Cap der guten Hoffnung bei Algoa-Bay gefunden worden, wo es in Schichten vorkommt, deren Dicke ungefähr 20 Fuss beträgt. Das untersuchte Exemplar war aus durchscheinenden Fasern zusammengesetzt, von schönem Seidenglanz und im Ansehen genau dem Atlasspath (satin-spar) oder den schöneren Formen des Amianth ähnlich. In Geschmack, Löslichkeit im Wasser und den andern Eigenschaften stimmt es mit dem gewöhnlichen Alaun überein. Schwefelsäure und Thonerde konnten leicht darin entdeckt werden, aber ausserdem enthielt es eine Basis, welche eben so wie die Thonerde durch Kali gefällt, aber nicht durch einen Ueberschuss desselben aufgelöst wurde. Diese ergab sich bei der Untersuchung als Manganoxydul. Ausserdem enthielt es ungefähr 1 p. C. schwefelsaure Magnesia.

Bei den ersten Versuchen der Analyse wurde gefunden, dass die Thonerde durch Kali nicht vollständig von dem Manganoxydul getrennt werden konnte, weil etwas von dem Oxyd und dem Alkali aufgenommen wurde, während eine beträchtliche Quantität der Thonerde mit dem Oxyde verbunden blieb. Folgendes sind die Resultate der Analyse. Die Zahlen der zweiten Columne sind die Quotienten der Zahlen der ersten, dividirt durch ihre respectiven Atomgewichte.

	1.	2.	3.
Schwefelsäure	32,79	0,817	4,000
Thonerde	10,65	0,414	2,026
Manganoxydul	7,33	0,205	1,003
Schwefelsaure Magnesia	1,08		
Wasser	48,15	5,350	26,315.
	100,00.		

Die Zahlen der dritten Columne sind sehr genau 4, 2, 1 und 26, so dass die analysirte Substanz ein wahrer Alaun ist, indem sie hinsichtlich der Basen und der Säuren mit allen bekannten Species dieser Art und hinsichtlich des Wassergehalts mit dem Natronalaun übereinstimmt.

$$(3\ddot{S}\ \ddot{Al} + \ddot{S}\ \dot{Mn} + 26\dot{H}).$$

Als besondere Eigenschaft bemerkt Hr. Apjohn, dass er die octaëdrische Form nicht annehmen zu können scheint.

XXXVII.

Neue Bereitungsweise des Brechweinsteins.

Von

WITTSTOCK.

Das Verfahren, welches Hr. Wittstock vorschreibt, ist das, welches die Pharmacopoea Londinensis angiebt, jedoch in mehreren Puncten wesentlich verbessert.

Zwei Pfund englische Schwefelsäure werden, mit zwei Pfund Brunnenwasser verdünnt, auf ein Gemenge von einem Pfund Salpeter und zwei Pfund Antimon gegossen und damit erwärmt, bis die Masse weiss geworden ist. Schwefel scheidet sich aus und basisch-schwefelsaures Antimonoxyd bildet sich; zugleich verwandelt sich das im Schwefelantimon enthaltene Arsenik in arsenige Säure, das Kupfer und Eisen in schwefelsaure Salze, welche durch Aussüssen mit Brunnenwasser entfernt werden. Der feuchte Rückstand wird in zehn Pfund in einem kupfernen Kessel zum Kochen gebrachtes Brunnenwasser eingetragen, mit zwei Pfund gepulvertem Tartarus depuratus vermischt, ¼ bis ½ Stunde zusammen gekocht und hierauf alles durch einen leinenen Spitzbeutel filtrirt. Die abgelaufene Flüssigkeit wird bis zum Erkalten fortwährend gerührt, wodurch sich der Brechweinstein als Krystallmehl ausscheidet, welches mit kaltem destillirtem Wasser ausgesüsst wird. Die Mutterlauge und die Waschwässer werden mit Kali carbon. dep. fast gesättigt und abgedampft, wodurch eine neue Menge von Brechweinstein erhalten wird, neben schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Kalk und etwas Tartarus natronatus, von Natron aus der Potasche herrührend, welche Nebenproducte durch Krystallisation vollständig geschieden werden können.

(Berlin. Jahrb. B. 39. S. 76.)

Berichtigung.

In meinen vor kurzem in diesem Journale, Band 12, erschienenen Aufsatz über das Filtrirpapier hat sich ein Uebersehen eingeschlichen. Es soll daselbst pag. 93

Zeile	7	von oben	heissen	78,77	Grm.	statt	120,02
„	13	„	„	„	78,77	„	„	120,02
„	13	„	„	„	0,00627	„	„	0,00955
„	15	„	„	„	0,0233	„	„	0,0354.

W. v. E.

XXXVIII.

Ueber den Kaffee.

Von

Robiquet und Boutron.

(Journal de Pharmacie, 23. Jahrgang Nr. III. März 1837. S. 101.)

Es giebt wenig organische Producte von einiger Wichtigkeit, welche die Chemiker nicht einer mehr oder weniger sorgfältigen Untersuchung unterworfen haben, in der Hoffnung, darin eigenthümliche Stoffe aufzufinden, welche ihre ausgezeichneten Eigenschaften bedingen. Auch der Kaffee, der so allgemein im Gebrauche ist wegen des eigenthümlichen und hervorstechenden Einflusses, den er auf die thierische Oekonomie ausübt, ist zu wiederholten Malen der Gegenstand zusammenhängender Untersuchungen gewesen; bis jetzt aber ist kein bedeutendes Resultat aus diesen Untersuchungen hervorgegangen, und wir wissen noch nicht, ob seine merkwürdige Wirkung von einem besondern Stoffe oder von seiner Mischung im Ganzen abhänge. In der Hoffnung, diese Lücke auszufüllen, hatten wir zum zweiten Male Hand ans Werk gelegt, völlig entschieden, nicht eher damit aufzuhören, als bis unsere Anstrengungen mit einigem Erfolge gekrönt wären. Wir hatten aber auf eine unsere Kräfte übersteigende Ausdauer gerechnet, und, der Anstrengung müde, haben wir eine Arbeit aufgegeben, die nichts Befriedigendes darbot. Indess haben wir, um denen zu Hülfe zu kommen, die, geschickter oder ausdauernder als wir, neue Versuche etwa machen würden, uns entschieden, unsere Resultate bekannt zu machen, so unvollkommen sie auch sein mögen, damit nicht immer der nämliche Weg betreten und wo möglich eine bessere Richtung eingeschlagen werde.

Da wir nach allem, was darüber geschrieben worden ist und was wir selbst gethan haben, wussten, dass der Kaffee eine fette Substanz enthalte, so fingen wir damit an, diese auszuziehen, damit die folgenden Producte desto reiner würden, und, um diesen Zweck zu erreichen, nahmen wir unsere Zu-

flucht zum Aether, der den ganzen Bohnen eine Art braunes Wachs von starker Consistenz entzieht. Wenn nach diesen ersten Behandlungen der grüne Kaffee gepulvert und von Neuem durch das nämliche Vehikel behandelt wird, so erhalten alsdann die Tincturen eine Citronenfarbe und geben vermittelst der Abdampfung eine ziemlich grosse Menge eines fetten Oeles von hellgelber Farbe und von dem Geschmacke und Geruche des grünen Kaffee's. Dieses Oel verbindet sich leicht mit den ätzenden Alkalien und bildet eine harte Seife, die sich rothbraun färbt, wegen der Reaction des Alkali auf ein Farbeprincip, das in dem Oele enthalten ist und sich mit der Zeit von selbst entwickelt. Die Menge dieses Oeles beläuft sich nicht unter zwei Unzen auf das Pfund, und aus dem, was wir so eben gesagt haben, erhellt, dass es im Innern der Bohnen selbst vorhanden ist, während die äussere Oberfläche blos mit einem Ueberzuge von vegetabilischem Wachs umgeben ist.

Es ist zu bemerken, dass die letzten Aethertincturen mit dem Oele noch eine weisse Substanz wegnehmen, die bei der Abdampfung gerinnt und die man von dem Oele dadurch trennt, dass man sie an einem warmen Orte filtrirt. Was auf dem Filter zurückbleibt, wird zwischen Josephpapier zusammengedrückt, nachher wieder mit siedendem Wasser behandelt, darauf von Neuem filtrirt, wodurch man nach dem Erkalten der Auflösung eine faserige, von Kaffeïn herrührende Krystallisation erhält. Das Filter hält eine weissliche, körnige Substanz zurück, die der Wirkung des siedenden Wassers widersteht, die jedoch, wenn sie auf ein Platinblech gebracht und erhitzt wird, in flüssigen Zustand übergeht und einen Fischthrangeruch verbreitet. Zuweilen sahen wir auch in dem Producte der Abdampfung dieser letztern Aethertinctur kleine glänzende gelbe Krystalle, aber in sehr geringer Anzahl, die beim Verbrennen auf einem Platinbleche eine bläuliche Flamme und einen ganz deutlichen Geruch nach schwefliger Säure zeigten. Der Kaffee enthält demnach eine geringe Menge Schwefel.

Da wir uns zu überzeugen wünschten, ob der Geruch und Geschmack nach grünem Kaffee, welchen das fette Oel zeigte, von einem darin enthaltenen flüchtigen Oele abhänge, so kochten wir eine gewisse Menge in einem Destillirapparate

mit Wasser und erhielten als Product nur ein etwas milchichtes Wasser von einem schwachen Rettiggeruch.

Nachdem wir den Kaffee durch Aether ausgezogen hatten, gebrauchten wir Alkohol von verschiedenen Graden, 40°, 36°, 20°. Jedes dieser Vehikel wurde abwechselnd warm und kalt gebraucht; da wir aber kein Resultat erhielten, das sich der Mühe verlohnte anzuführen, so zogen wir noch eine Menge Kaffee gleichfalls durch Aether aus und kochten sie dreimal nach einander in destillirtem Wasser. Nach Vereinigung aller Flüssigkeiten wurde durch neutrales essigsaures Blei in geringem Ueberschusse ein Magma von schöner gelber Farbe gefällt, das gehörig gewaschen, durch eine gewisse Menge Wasser verdünnt und mit einem Strome von Schwefelwasserstoffgas behandelt wurde. Nach vollendeter Wirkung wurde das Ganze gekocht, um den Ueberschuss von Schwefelwasserstoffgas abzuscheiden, und auf ein Filter gebracht. Das flüssige Product wurde im Wasserbade abgedampft, bis es fast Syrupconsistenz erhalten hatte, nachher eine sehr lange Zeit sich selbst überlassen; es fand jedoch nicht die geringste Krystallisation statt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieses Product nicht rein ist; denn der Kaffee enthält augenscheinlich einen Farbstoff, den die Alkalien noch deutlicher hervortreten lassen, indem sie sehr den Ton desselben erhöhen und ihn oft von Gelb in Grün übergehen lassen. Diese Eigenschaften finden sich sehr deutlich in dem Producte des mit Schwefelwasserstoff behandelten Bleiniederschlages. Dieses Product enthält aber auch zum wenigsten eine ziemlich kräftige Säure, wenn man darüber nach ihrem sehr deutlichen Geschmacke urtheilt. Diese beiden Stoffe, nämlich der Farbstoff und die Säure, begleiten sich in den meisten Verbindungen; auch wird es sehr schwierig, die unterscheidenden Charaktere jedes der beiden Körper genau zu bestimmen, und ohne Zweifel aus diesem Grunde haben alle Chemiker, die sich bis jetzt damit beschäftigten, eine verschiedene Ansicht über die Natur dieser Säure gehabt. So z. B. während Cadet sie für Gallussäure erkennt, hält Grindet sie für Chinasäure, Payssé macht eine besondere Säure daraus und Pfaff betrachtet sie als die Ursache des aromatischen Geruches des gebrannten Kaffee's, was, im Vorbeigehen gesagt, uns sehr von der Wahrheit ent-

fernt schien, denn wir haben nichts bemerkt, was diese Meinung unterstützten könnte. Wir sind vielmehr geneigt, mit Cadet anzunehmen, dass sie sich der Gallussäure nähere, wegen ihrer Wirkung auf die Eisenoxydsalze, für die sie ein sehr empfindliches Reagens ist. Es lässt sich leicht begreifen, dass man, um eine bestimmte Meinung in dieser Hinsicht aufzustellen, im Stande sein müsste, sie völlig von dem Farbstoffe abgesondert darzustellen; dieses Product bot aber nicht Interesse genug dar, um uns zur Aufsuchung von Mitteln zu bestimmen, diese Schwierigkeit zu überwinden.

Um unsere Versuche fortzusetzen, nahmen wir das Kaffeedecoct wieder vor, von dem die Säure und der Farbstoff durch essigsaures Blei abgesondert war; es wurde ein Strom Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet, um den Ueberschuss des essigsauren Bleioxydes zu zersetzen. Diese Flüssigkeit wurde nach vorgenommenem Erhitzen und Filtriren zur Extractconsistenz abgedampft. Dieses Extract, wieder mit Alkohol behandelt, gab zwei verschiedene Producte; eins, das darin löslich ist und bei der Abdampfung ziemlich reichliche Krystalle von Kaffeïn giebt; das andere, das in Wasser löslich ist, nur einen in der Hitze sich sehr blähenden Extractivstoff zurücklässt und beim Rösten mehr Analogie mit dem Geruche des gebrannten Kaffee's hat als irgend ein anderes Product von demselben Ursprunge; jedoch ist dieser Geruch bei weitem nicht so aromatisch als der des Kaffee's.

Wir gehen schnell über alle diese Thatsachen hinweg; denn da sie nichts enthalten, was zur Auflösung des uns vorliegenden Problems dienen könnte, so wäre es sehr unnütz, länger dabei zu verweilen.

Wir haben, aber mit eben so wenig Erfolg, einige andere Mittel versucht, die wir gleichfalls angeben müssen, um unsern Nachfolgern ihre Anwendung zu ersparen. Es ist behauptet worden, dass das Rösten neue Stoffe entwickele, und es ist oft wiederholt worden, dass sich vermittelst der Hitze ein flüchtiges Oel erzeuge, als die wirkliche Quelle des ganzen Wohlgeruchs des Kaffee's. Um uns davon zu überzeugen, machten wir uns einen kleinen Verdichtungsapparat, der aus zwei Kolben bestand, einer mit langem Halse, der andere mit zwei einander gegenüber liegenden Hälsen. Letzterer diente

uns als Röstgefäss; seine weitere Tubulatur war mit einem guten Pfropfe versehen, in dem eine kleine Kurbel angebracht war, um die Substanz umrühren zu können. Die gegenüber befindliche engere Tubulatur war vermittelst eines andern Korkes in den Hals des zweiten Kolbens eingesetzt, der mit zerstossenem Eise umgeben war. Der Kolben, welcher den Kaffee enthielt, wurde auf zwei Gabeln über einen kleinen Ofen aufgestellt. Es lässt sich leicht begreifen, dass durch diese Anordnung kein Product des Röstens uns entweichen konnte, und doch sammelten wir bei dieser Operation, die mit aller möglichen Sorgfalt geleitet wurde, Anfangs nur ein wenig reines Wasser, nachher Essigsäure, die durch ein wenig Oel von ziemlich angenehmem Geruch gefärbt war, welches aber doch sehr merklich empyreumatisch roch, obgleich der Kaffee noch nicht gehörig geröstet war. Das waren die einzigen flüchtigen Producte, die wir erhielten: Wasser, Essigsäure und empyreumatisches Oel. Wenn sich dieses Oel in einem sehr vertheilten Zustande befindet, so giebt es wirklich einen angenehmen Geruch von sich, und die dasselbe begleitende Essigsäure trägt nicht wenig dazu bei, ihn noch mehr zu verbreiten. Man wird sich erinnern, dass Einer von uns anderswo dargethan hat, die Essigsäure diene mehreren Wohlgerüchen als Geruchsvehikel. Um auf unsre Operation zurückzukommen, so müssen wir noch erwähnen, dass, je länger dieses Rösten fortgesetzt wird, desto mehr Essigsäure sich concentrirt und desto mehr auch das empyreumatische Oel scharf und widrig wird, und dass gegen das Ende noch ein viertes Product den vorigen sich anschliesst, nämlich lange Fäden, die sich an den am meisten erkälteten Wänden festhängen. Durch ein wenig warmes Wasser lassen sie sich leicht losmachen, und die filtrirte Auflösung giebt vermittelst der Abdampfung Krystalle von Kaffeïn. Diess hat wahrscheinlich Einige auf die Idee gebracht, dass sich während des Brennens des Kaffee's Benzoësäure entwickele. Labillardière hat Einem von uns versichert, Krystalle gesammelt zu haben, indem er Kaffee, der eben aus dem Röstgefässe kam, mit einer Papierdüte überdeckte. Wir haben diesen Versuch wiederholt, indem wir statt der Düte eine grosse gläserne Schale gebrauchten, und wir haben wirklich gesehen, wie sich dieselbe

mit langen sehr zarten Verzweigungen belegte, die uns die Charaktere des Kaffeïns zeigten.

Da wir auf dieser Seite nichts auffanden, so richteten wir unsere Untersuchungen auf den gebrannten Kaffee; denn da wenigstens glaubten wir das thätige Princip ganz entwickelt zu finden, weil er nach einer solchen Zubereitung so viel Wirkung auf die thierische Oekonomie hervorbringt. Aber alle unsere Anstrengungen waren vergebens. Der gebrannte Kaffee bewahrte eben so sehr wie der ungebrannte sein Geheimniss vor uns. Jedoch ist es wahr, dass der Aether ein fettes, braunes, sehr reichlich vorhandenes Oel daraus abscheidet, das sehr viel von dem aromatischen Principe des Kaffee's enthält, welches letztere aber nicht davon getrennt werden kann. Mag man daher das Oel mit Wasser in einem grossen Destillirapparate kochen, so zieht man doch kein Product heraus, das sowohl Geschmack als Geruch, viel weniger die Eigenthümlichkeiten des Kaffee's darstellen könnte. Es könnte also scheinen, als ob dieses Princip nicht flüchtig sei, oder als ob es wenigstens an dem fetten Oele haften bleibe, das übrigens durch dieses geringe Rösten nur wenig Veränderung erleidet.

Es bleibt uns noch übrig zu erwähnen, dass wir wegen der angenommenen Anwesenheit von Gallussäure das Verfahren der Fäulniss mit dem grünen Kaffee versuchten und dass wir nur so weit gelangten, in diesen Bohnen eine Art von Fäulniss hervorzubringen. Der Kaffee wird nach einer mehrtägigen Einweichung sehr weiss, das darüber stehende Wasser färbt sich sehr, es erhält eine klebrige Consistenz, und unterwirft man es der Abdampfung, so erhält man dadurch ein Extract, das bei einer Behandlung mit Alkohol eine beträchtliche Menge Kaffeïn giebt. In den ersten Tagen der Einweichung bemerkt man nur einen Rettiggeruch, allmählig aber wird dieser Geruch widriger und endlich wird er völlig stinkend.

Die einzigen ausgezeichneten Thatsachen, die aus dieser Abhandlung hervorgehen, sind, dass der grüne feine Kaffee von Martinique, der einzige, mit dem wir operirten, ungefähr ein Achtel seines Gewichtes fettes Oel enthält, und dass nach dem Brennen dieses Oel sehr viel von dem aromatischen Princip und selbst von dem Geschmacke des gebrannten Kaffee's enthält; dass ferner das Kaffeïn sich in allen Producten des

Kaffee's wiederfindet, auf welche Weise man ihn auch behandelt hat. Diess ist also ein Princip, das man als sehr wenig veränderlich betrachten muss, weil es ausserdem der zerstörenden Wirkung der Fäulniss und der hohen Temperatur des Brennens widersteht. Wir haben etwas davon mit Wasser verdünnt, und es blieb mehrere Monate lang auf diese Weise der Berührung der freien Luft ausgesetzt, ohne dass es die geringste Veränderung erlitt. Wir sind jedoch sehr geneigt, diesem Producte die wesentlichen Eigenschaften des Kaffee's zuzuschreiben; denn es ist unter allen das einzige, welches einige etwas hervorstechende Charaktere zeigt, und, was merkwürdig ist, es enthält nicht allein, wie die meisten wirksamen Pflanzenstoffe, Stickstoff, sondern es bildet auch, wie sie, mit dem Gerbstoffe eine unlösliche Verbindung. Wir haben selbst diese Eigenschaft benutzt, um das Kaffeïn auszuziehen, wie Henry, der Sohn, es bei einigen Alkaloïden gemacht hat. So nahmen wir 500 Gramm. sehr schwach gebrannten Kaffee, der es jedoch hinlänglich war, um ihn zu Pulver mahlen zu können*). Wir liessen hernach dieses Pulver zu zwei verschiedenen Malen, jedesmal in zwei Litern gewöhnlichen Wassers 20 Minuten lang kochen. Diese Decocte, durch ein Seihtuch gegossen, röthen das Lackmus, man sättigt sie durch einige Tropfen Aetznatron, nachher giesst man ein starkes Decoct von Galläpfeln zu. Es erfolgt ein reichlicher Niederschlag, der bald klümperig ist und leicht zu Boden sinkt, bald in der Flüssigkeit schwimmen bleibt. Im letzteren Falle muss man den Sättigungsgrad der Flüssigkeit genau untersuchen und, je nachdem es nöthig ist, entweder ein wenig Aetznatron, oder verdünnte Schwefelsäure hinzusetzen, so dass man das Gerinnen des Präcipitates dadurch bewirkt. Hat man diesen Grad erreicht, so wird das Ganze auf dichte Leinwand gebracht.

Wenn man den Niederschlag gut hat abtropfen lassen**), wird er in einem marmornen Mörser mit 50 Grammen an der

*) Das Brennen hat hierbei keinen andern Zweck, als die hornartige Substanz zu modificiren, welche die Ursache ist, dass die Decocte des Kaffee's sich so schwierig filtriren lassen.

**) Bei unsern ersten Versuchen nahmen wir uns die Mühe, das Präcipitat zu waschen, aber seitdem haben wir uns dieser immer langen und oft unbequemen Operation überhoben, und wir haben in den Resultaten keinen Unterschied bemerkt.

Luft gelöschtem Kalk gerieben und nachher zweimal mit sechs Decilitern Alkohol von 33° gekocht. Der Alkohol wird kochend filtrirt und dann der Destillation auf die Weise unterworfen, dass man $^5/_6$ seines Volumens wiedererhält, und der Rückstand der Destillation wird in eine Schale gegossen und bei einer gelinden Wärme abgedampft. Nach dem Erkalten erhält man palmartige Krystalle von einer grünlichen mehr oder weniger dunkeln Farbe, die aber bei wiederholter Auflösung und Krystallisation verschwand.

Die vornehmsten dieser Behandlung unterworfenen Kaffeesorten gaben uns auf 500 Gramm. folgende Mengen:

		Gramm:	Gran:
Kaffee von Martinique	Kaffeïn	1,79	32
- - Alexandria	-	1,26	22
- - Java	-	1,26	22
- - Mokka	-	1,06	20
- - Cayenne	-	1,00	29
- - St. Domingo	-	0,85	16.

Zum Schlusse unserer Abhandlung wollen wir noch bemerken, dass wir aus dem Kaffee das feste flüchtige Oel nicht haben ausziehen können, das darin vorhanden sein soll, und in Bezug auf das fette Oel von Cacaogeruch, das unter der Zahl seiner Producte angegeben wurde, wollen wir noch hinzufügen, dass es sich nur in sehr geringer Menge darin finden kann, dass man aber vornehmlich flüssiges fettes Oel darin findet, das Anfangs nur wenig gefärbt ist und mit der Zeit braun wird. Endlich wollen wir noch erwähnen, dass der grössere Theil der durch das essigsaure Bleioxyd abgeschiedenen Säure im Kaffee mit dem Kalke verbunden ist und dass sie höchst wahrscheinlich nicht einerlei ist mit der freien Säure, die wir für Gallussäure halten. Gewiss ist, dass, wenn man das Kaffeedecoct mit essigsaurem Bleioxyd behandelt, um die Säure und den Farbstoff daraus abzuscheiden, der Ueberschuss des Bleioxydes durch Schwefelsäure fällt, und dass, wenn man es dann abdampfen lässt, man vielen schwefelsauren Kalk erhält, der zuweilen für Krystalle des Kaffeïns gehalten worden ist.

XXXIX.

Zur Geschichte des Sago's, nebst einer Untersuchung des sogenannten Sago's von Cayenne.

Von

PLANCHE.

(Ausgezogen von FELIX BOUDET.)

(Journal de Pharmacie, 23. Jahrg. No. III. März 1837. S. 115.)

Planche beabsichtigte, durch diese Abhandlung mehrere Puncte der Geschichte des Sago's aufzuklären, hinsichtlich deren die Naturkundigen und Chemiker noch getheilter Meinung sind, aus der vergleichenden Untersuchung der verschiedenen Sagosorten Charaktere abzuleiten, die bei ihrer Wahl leiten könnten, und endlich die Meinung der Pharmakologen über die in das Pariser Museum für Naturgeschichte von Poiteau unter dem Namen Sago von Cayenne niedergelegte Substanz festzustellen.

Der erste Paragraph enthält sehr interessante umständliche Nachrichten über den Zeitpunct der Einführung des Sago's in Frankreich und über seine Consumption von diesem Zeitpuncte an bis jetzt.

Obgleich die Pharmakologen im Allgemeinen darin übereinstimmen, die Einführung dieser Substanz in Frankreich in das Jahr 1740 zu versetzen, so betrachtet Planche es doch als gewiss, dass sie mehrere Jahre zuvor bekannt war. Er stützt sich in dieser Hinsicht auf einen eigenhändigen Brief des Marschalls v. Noailles, datirt von Philisbourg im Jahre 1734, in welchem des Sago's Erwähnung geschieht, den der Marschall einer Dame zu Mouchy, seiner Verwandten, schickte, wobei er ihr denselben als ein specifisches Mittel gegen Brustkrankheiten empfahl.

Die erste Sagosorte, oder wenigstens die zuerst bei uns bekannt gewordene, ist der Sago von den Maldiven; er wurde Anfangs chinesischer Sago genannt, bald aber mit dem der Molucken vermischt und als solcher verkauft, seitdem die Holländer, die sich seit sehr langer Zeit zu Amboina niedergelassen hatten, wo sie sich im ausschliesslichen Besitze des Handels mit dieser Waare befanden, den Augenblick für

günstig hielten, den Sago der Molucken in den Handel zu bringen.

Später kamen aus verschiedenen Gegenden Indiens und anderswoher andere Sagosorten, immer unter der allgemeinen Benennung Sago der Molucken, ob sie sich gleich durch mehrere Eigenschaften davon unterschieden, die bei der Untersuchung über die verschiedenen Sorten angegeben werden sollen.

Der merkwürdigste Zeitpunct des Rufes des Sago's in Frankreich dauerte von 1772 bis zum Jahre 1784. Von diesem Zeitpuncte bis zum Jahre 1825 war er immer im Abnehmen gewesen, aber von 1825 an bis zum Jahre 1835 exclusive hat er sich allmählig wieder belebt, wie folgende Tabelle beweist, deren Genauigkeit Planche verbürgt.

Im Jahre	1826	wurden	in	Frankreich	eingeführt	6585	Kilogr.	Sago
„	„	1827	„	„	„	13994	„	„
„	„	1828	„	„	„	10545	„	„
„	„	1829	„	„	„	14494	„	„
„	„	1830	„	„	„	10017	„	„
„	„	1831	„	„	„	11404	„	„
					Summa	67039	Kilogr.	Sago.

Hiervon ist das Mittel 11173. Im Jahre 1832, wo die Cholera herrschte, steigt plötzlich unter dem Einflusse der Anweisungen zur Erhaltung der Gesundheit, durch welche der Gebrauch von Mehlspeisen empfohlen wurde, die Ziffer bis auf 28588 Kilogramm. Im Jahre 1833 fällt sie wieder bis auf 12545 und steigt das folgende Jahr von Neuem auf 18725.

Die bedeutende Zunahme, die in der Consumtion des Sago's von 1826 bis 1834 stattfand, scheint der Einführung zweier neuen Sorten von Sago, des weissen und rosenrothen, beigemessen werden zu müssen. Anfangs war man gegen den weissen Sago eingenommen, und man hatte auf den Ausspruch des Dictionnaire des sciences médicales angenommen, dass er verdorben sei; bald aber, geleitet durch Planche's Rathschläge, nahmen die vornehmsten Handelshäuser den Gebrauch an, ihn mit kaltem Wasser zu waschen und ihn nachher auf dem Trockenofen zu trocknen, und dieser Sago, von dem man Anfangs nichts wissen wollte, wird am meisten gesucht und theilt den Ruf mit dem rosenrothen.

Untersuchung der verschiedenen Sagosorten, ihrem Ursprunge, ihren äusseren Charakteren und ihren chemischen Eigenschaften nach.

Planche's Untersuchungen verbreiteten sich über 6 Sagosorten, deren Natur er mit der allergrössten Genauigkeit bestimmt hat, indem er sich alle nur mögliche Kenntnisse über diesen Gegenstand zu verschaffen suchte.

Die erste Sorte kommt von den Maldiven.

Die zweite von Sumatra.

Die dritte von Neuguinea und die drei letzten von den Molucken.

Sago von den Maldiven.

Diesen Sago, den man noch jetzt bei einigen Pariser Droguisten findet, giebt ein Palmbaum der Insel Malé, der grössten und am besten angebauten unter den Maldiven. Die Probe, welche Planche hat, wurde ihm von John Miller, Naturkundigen von Charlestown, zugestellt, der sich mehrere Monate an der dieser Insel benachbarten Malabarischen Küste aufgehalten hat. Der Sago der Maldiven kommt zu uns unter der Gestalt von runden oder ovalen Körnern von bedeutender Härte, deren Durchmesser 1 bis 5 Millimeter beträgt. Einige haben auf ihrer ganzen Oberfläche eine gleichförmige Farbe von gebrannter Erde, andere zeigen diese Farbe blos auf einer Seite, während auf der entgegengesetzten Seite die Farbe nur sehr schwach ist; noch andere wenige sind fast ganz weiss.

Ein Gefäss, das dem Gewichte nach 1000 Theile reines Wasser fassen konnte, wurde mit diesem Sago angefüllt und enthielt 732 Theile.

24 Stunden mit zehnmal so viel destillirtem kaltem Wasser eingeweicht, absorbirten 500 Gran (27 Gramm.) dieses Sago's 570 Gran desselben und verdoppelten dadurch ihr Volumen. Eine mehrstündige Aussetzung an der trocknen Luft reichte hin, um ihm sein gewöhnliches Volumen, seine Härte und ursprüngliche Farbe wieder zu geben. Die Flüssigkeit war nach dem Filtriren farblos, geschmacklos, ohne Wirkung auf das Lackmus, auf die Jodtinctur, auf die Galläpfeltinctur so wie auf eine Auflösung von salpetersaurem Silber.

Das dreifach-basische essigsaure Bleioxyd erzeugte darin

eine geringe Trübung, aber da dieselbe Erscheinung bei destillirtem Wasser, das zur Vergleichung genommen worden war, stattfand, so ist dieses ein ganz negatives Resultat *).

Lässt man sie im Marienbade abdampfen, so erhält man ein Extract von strohgelber Farbe, von einem Gewichte = 1/500 des dazu gebrauchten Sago's, von einem etwas salzigen Geschmack, aus dem kochender Alkohol einen Krystall von salzsaurem Natron ausschied, der aber so klein war, dass man sich nicht wundern darf, wenn die Anwesenheit dieses Salzes nicht sogleich durch das salpetersaure Silberoxyd entdeckt wurde.

Sago von Sumatra.

Dieser Sago wurde Planche im Jahre 1827 durch Bussail, Chirurgen erster Classe bei der Marine, zugestellt, der während seiner Reise um die Welt unter den Befehlen des Herrn v. Bougainville ihn sich an Ort und Stelle verschafft hatte. Er kommt von einem Palmbaume, der auf der Ostküste von Sumatra, Malacca gegenüber, wächst, wo noch einige portugiesische Familien leben, die ihn nach einem eigenthümlichen Verfahren zubereiten.

Der Sago von Sumatra hat ganz runde Körner, die einen bis zwei Millimeter im Durchmesser haben, einige sind ganz weiss, andere haben eine schmuzig gelblich-weisse Farbe. Er giebt einen geringen Moschusgeruch von sich, den er zum Theil durch Waschen mit kaltem Wasser verliert. Uebrigens wäre es möglich, dass dieser Geruch nicht von dem Sago

*) Das dreifach-basische essigsaure Bleioxyd, das der Doctor Bostock zuerst als geeignet angab, die Anwesenheit des Amidons zu entdecken, ist nach Planche ein nicht so empfindliches Reagens als Jod; es erfordert von Seiten des Experimentirenden die grösste Aufmerksamkeit. Alle chemische Schriften versichern, dass es durch destillirtes Wasser nicht getrübt werde, dass die Trübung sich nur in so fern erzeuge, als das Wasser Kohlensäure oder schwefelsaure Salze enthalte. Indessen hat sich Planche überzeugt, dass destillirtes Wasser, welches weder das Barytwasser, noch die Auflösung des salpetersauren Silberoxydes, noch die des Quecksilberchlorides trübt, sehr merklich die hellste Auflösung des dreifach-essigsauren Bleioxydes weiss machte, wenn es zu ihr in grosser Menge hinzugesetzt wurde.

selbst herrührte, denn er wird auch zuweilen bei dem Reisse von Carolina beobachtet, der noch feucht verpackt wurde. Sein Gewicht, mit dem des Wassers verglichen, betrug 0,684. Die Menge des von 500 Gran absorbirten Wassers wog 670 Gran und sein Volumen wurde mehr als verdoppelt. Seine Farbe war nach dem Abtrocknen etwas blässer als in dem normalen Zustande; übrigens hatte er seine andern Eigenschaften wieder erhalten.

Das Wasser, worin er eingeweicht wurde, war nach dem Filtriren farblos, ohne bestimmten Geschmack und litt bei Anwendung von Reagentien keine Veränderung, ausser von dem salpetersauren Silberoxyd, durch das es ein wenig getrübt wurde. Das erhaltene Extract wog 4 Gran und enthielt eine beträchtliche Menge salzsaures Natron.

Dieser Sago kommt nicht in den Handel.

Sago von Neuguinea.

Planche erhielt diesen Sago von Herrn Burvel aus Rotterdam, einem Verwandten des Generals Hogendorp, der ihn im Jahre 1807 aus Neuguinea mitbrachte. Bei Vergleichung mit dem, der in einigen Pariser Waarenlagern unter dem Namen deutscher Sago *) verkauft wird, erkannte er, dass derselbe ihm vollkommen gleiche, und da er überdiess seine Charaktere mit denen verglich, die Herr Lesson dem aus einer Cycasart von der Insel Waigiou, die auf der Nordwestspitze von Neuguinea liegt, erhaltenen Sago beilegt, so glaubte er ihm seine Benennung lassen zu müssen. Die Körner dieses Sago's haben die Gestalt und den Umfang des Sago's von den Maldiven; ihre vorherrschende Farbe aber ist ziegelroth. Es werden darin auch Körner bemerkt, die diese und eine blässere, während andere eine schmuzig weisse Farbe haben. Dieser Sago lässt sich äusserst schwer pulvern. Sein Gewicht, mit dem des Wassers verglichen, betrug 0,728. 500 Gran desselben absorbirten 604 von dieser Flüssigkeit und

*) Unter der kaiserlichen Regierung während des Continentalkrieges gingen alle aus den holländischen und englischen Besitzungen in Indien kommende Producte über die Hansestädte, woher ohne Zweifel der Name deutscher Sago gekommen ist, denn der Sagobaum wird bekanntlich in Deutschland nicht angebaut.

verdoppelten dadurch ihr Volumen. Beim Abtrocknen an der Luft kamen sie wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurück.

Das Wasser, worin er eingeweicht wurde, ist farblos, geruchlos, geschmacklos und erleidet beim Zusammentreffen mit Reagentien keine Veränderung. Es gab anderthalb Gran von einem Extracte, das auf der Zunge einen Eindruck zurückliess, analog dem destillirten Wasser von Saubohnen, und enthielt Spuren von salzsaurem Natron.

Sago von den Molucken.

Im Handel kommen drei Sagosorten vor, die von den Molucken stammen, von denen die eine grauer Sago heisst, dem die Droguisten ausschliesslich den Namen moluckischer Sago geben, während sie die beiden andern Sorten mit den Namen rosenrother Sago und indischer weisser Sago bezeichnen.

Grauer Sago.

Dieser Sago hat runde Körner, die aber nicht so unregelmässig sind wie bei den vorigen Sorten, von 1 bis 3 Millimeter im Durchmesser, von einer blassfahlen Farbe, die ein wenig ins Graue fällt. Er scheint einerlei mit dem zu sein, den Herr Lesson auf der Insel Bouron, einer der Molucken, aus dem Marke des Sagus Rumphii zubereiten sah. Demselben Naturkundigen zufolge wird er, wenn das von dem Marke abgesonderte frische Satzmehl mit Wasser geschüttelt wird, als gelblich-weisse Körner gefällt. Sein Gewicht, mit dem des Wassers vermittelst des Aichgefässes verglichen, betrug 0,672. 500 Gran absorbirten 544 Gran Wasser, wobei sein Volumen sich fast verdoppelte. Nach dem Abtrocknen erhielt er seine ursprünglichen Charaktere wieder, mit Ausnahme der Farbe, welche schwächer schien. Das Wasser, worin er eingeweicht war, wurde durch Reagentien nicht verändert, ausgenommen durch das salpetersaure Silberoxyd, das einen geringen weissen Niederschlag von Chlorür erzeugte. Das Extract wog $3\frac{1}{2}$ Gran, es besass eine dunkelbraune Farbe, zerfloss leicht und enthielt mehr Kochsalz als das der drei andern Sorten.

Rosenrother Sago.

Diese Sorte ist leicht an ihrer gleichförmigen grau-röthlichen Farbe zu erkennen so wie an der Kleinheit ihrer Kör-

ner, von denen die umfangreichsten nicht über ein Millimeter im Durchmesser haben. Er ist übrigens nach dem Sago von Neuguinea der härteste, welcher bisher untersucht worden ist. Sein Gewicht, mit dem des Wassers verglichen, betrug 0,716, das des von ihm absorbirten Wassers 652 Gran auf 500 Gran Sago, dessen Volumen über das Doppelte zunahm. Die Reagentien waren ohne Wirkung auf das Wasser, worin er eingeweicht wurde, das vermittelst der Abdampfung auf ein rosenrothes Extract von schalem etwas salzigem Geschmack und 3 Gran Gewicht gebracht wurde.

Dieser Sago wird seit einigen Jahren sehr von Consumenten gesucht und er theilt mit Recht mit dem weissen Sago, dem letzten, der uns noch zu untersuchen übrig bleibt, den Ruf.

Weisser Sago.

Herr Planche glaubt nach Hrn. Marchand versichern zu können, dass dieser Sago wirklich von den Molucken komme, und überdiess hält er es für sehr wahrscheinlich, dass er nichts Anderes ist als Maputisago, die weisseste und am meisten zu Amboina geschätzte Sorte, nach Rumphius und Lesson. Sein Gewicht, mit dem des Wassers verglichen, betrug 0,776, und 500 Gran desselben absorbirten 820 Gran dieser Flüssigkeit, wobei sich sein Volumen verdreifachte.

Nach dem Trocknen zeigte er ein etwas durchsichtiges Aussehen. Das Wasser, worin er eingeweicht wurde, hatte einen schalen süsslichen Geschmack, wie eine sehr durch Wasser verdünnte Auflösung von Amidon. Auf das Lackmus war es ohne Wirkung; durch Jodtinctur färbte es sich herrlich blau, wurde durch die Galläpfeltinctur etwas getrübt und gab nach Verlauf einiger Zeit einen weissen flockigen Niederschlag. Das dreifach-basische essigsaure Bleioxyd machte die Flüssigkeit opalisirend, es bildete sich aber kein Niederschlag.

Das erhaltene Extract wog 12 Gran, es war von einer schmuzigen rosenroth-gelben Farbe, hatte den Geschmack von gekochtem und ganz wenig gesalzenem Amidon. In einem Platintiegel bis zum Rothglühen erhitzt, bläht es sich, wobei es einen dicken Rauch und einen Geruch nach geröstetem Brode verbreitet. Die Asche bot Spuren von salzsaurem Na-

tron dar, welches Salz sich, wie man sieht, in allen Sagosorten findet.

Hier entwickelt Herr Planche die Gründe, die ihn bewogen haben, bei der Behandlung des Sago's das kalte Wasser dem kochenden und den ganzen Sago dem gepulverten vorzuziehen.

„Zur Zeit", sagt er, „wo Herr Raspail seine schönen Beobachtungen über die Stärkmehlarten machte, waren drei in dieser Abhandlung beschriebene Sagosorten noch nicht in den Handel gekommen, nämlich der Sago von Sumatra, der weisse und der rosenrothe Sago. Unter den drei andern Sorten war eine einzige ziemlich reichlich vorhanden, und nach der Beschreibung des so eben angeführten geschickten Beobachters musste diess der maldivische Sago sein."

„Herr Raspail operirte mit ganzem Sago und bediente sich kalten Wassers."

„Herr Caventou gebrauchte bei seiner Analyse des Sago's gleichfalls kaltes Wasser, er liess es aber auf gepulverten Sago wirken. Der Erstere, indem er den Sago den andern Stärkmehlarten assimilirte, sah darin eine häutige Substanz, die in kaltem Wasser unlöslich ist und als Hülle einer andern löslichen Substanz dient. Der Zweite versichert, dass der Sago in seiner Zusammensetzung gleichartig ist und dass es nichts Anderes ist als eine Amidonvarietät, die kalt löslich und warm noch löslicher ist. Augenscheinlich würde, wenn ich, statt den Sago, so wie ich es gethan habe, zu untersuchen, mit gepulvertem Sago operirt hätte, der weisse Sago hinsichtlich seiner chemischen Eigenschaften mit den andern Sorten zusammengefallen sein."

Um den Sago gut beobachten zu können, ist es, wie Hr. Raspail sagt, nöthig, ihn einige Stunden in kaltem Wasser zu lassen. Wenn man alsdann Bruchstücke von der Oberfläche dieser Klümpchen dem Mikroskope unterwirft, so überzeugt man sich, dass alle Körner des Satzmehles geplatzt sind, denn diese Hüllen, zerrissen, aufgesprungen, halb geöffnet, verbreiten sich in unzähliger Menge auf dem Objectträger. Unter dieser auf der Oberfläche befindlichen Schicht bieten die Körner, ohne aufgeplatzt zu sein, in ihrem Innern und zuweilen auf einem Puncte ihrer Oberfläche eine Granulation, einen Aus-

wuchs dar, der auf allen Satzmehlen bemerkt wird, die einen Augenblick der Wirkung der Wärme unterworfen wurden, nachdem sie blos angefeuchtet worden waren. In den Mittelpuncten der Klümpchen dagegen findet man nur ganze und ganz und gar nicht veränderte Körner.

Planche hat die Genauigkeit der mikroskopischen Versuche des Herrn Raspail mit dem maldivischen Sago anerkannt, er bestreitet aber die Folgerungen, die jener daraus gezogen hat, durch folgende Bemerkungen. Diese Körnerchen, die Herr Raspail uns als zerrissen, halb geöffnet darstellt, hätten nothwendiger Weise dem Wasser eine mehr oder weniger beträchtliche Menge darin enthaltener auflöslicher Substanz abtreten müssen. Nun ruft aber Herr Planche ins Gedächtniss zurück, dass bei seinen eigenen Versuchen die fünf ersten Sagovarietäten, und vornehmlich der maldivische Sago, dem kalten Wasser nicht die geringste Spur von Amidin nach vierundzwanzigstündigem Einweichen abgetreten hatten. Der nämliche maldivische Sago, mehrere Monate unter Wasser gehalten, gab das nämliche negative Resultat, was beweise, dass die Hüllen des Sagostärkmehles ihren Inhalt nicht an das Wasser abgeben und ihm im Gegentheil so gut widerstehen, dass, wenn man ein mit Wasser gesättigtes Sagokorn vermittelst eines Messers zerschneidet, die Amylonkörner der Wirkung des Messers entschlüpfen und mit kaltem Wasser geschüttelt werden können, ohne dass dieses ihnen die geringste Menge von Amidin entzieht, während, wenn man den nämlichen feuchten Sago einige Zeit zerreibt, die Körnerchen sich öffnen und ihren löslichen Theil dem kalten Wasser abtreten können, das alsdann die Charaktere einer Amidinauflösung zeigt. Uebrigens darf die Unregelmässigkeit der von Herrn Raspail in den Stärkekörnern des Sago's beobachteten Formen gar nicht in Erstaunen setzen, weil sie auch in der Kartoffelstärke und in andern Arten sich findet.

Bei einem andern Versuche erreichte Herr Planche, indem er die Wirkung des Läufers mit Vorsicht leitete, seinen Zweck, so dass er die amylonhaltigen Körnchen, welche den Sago ausmachen, vollständig und ohne sie zu zerreissen, absonderte. Der Sago, auf diese Weise mechanisch auf den einfachen Zustand zurückgebracht, nimmt die allgemeine Be-

schaffenheit der Stärkmehle wieder an, d. h. er ist, wie sie, in kaltem Wasser unlöslich und in kochendem Wasser löslich.

Es bleibt jetzt noch übrig, von den sehr verschiedenen Wassermengen Rechenschaft zu geben, die von den fünf ersten Sagosorten absorbirt wurden, so wie von der durch sie bewirkten Zunahme des Volumens. Herr Planche erkannte, indem er untersuchte, was die Ursache dieser Art von Anomalie sein könnte, dass sie in der ungleichen Porosität der Körner des zu derselben Sorte gehörigen Sago's liege. Er überzeugte sich davon, indem er maldivischen Sago oder Sago von Neuguinea, dessen Körner ihrer Natur nach verschieden gefärbt sind, in einer mit etwas Alaun versetzten wässerigen Cochenilletinctur vierundzwanzig Stunden einweichte. Diese Körner wurden nachher mit kaltem Wasser gewaschen und an der Oberfläche mit Josephpapier abgetrocknet. In diesem Falle konnte man leicht bemerken, dass die Körner, welche vor dem Einweichen auf ihrer ganzen Oberfläche am blässesten waren, eine lebhafte rothe Farbe angenommen hatten, die nicht sehr tief hineinging, während die am meisten gefärbten in ihrer ganzen Masse purpurroth geworden waren. Endlich liess sich bei den Körnern von zweierlei Farben der am meisten gefärbte Theil auch am meisten von der wässerigen Tinctur durchdringen; denn er spaltete sich gewissermaassen bei dem geringsten Drucke, während der andere seine Consistenz und Elasticität behalten hatte.

Der Verfasser hat sich auch damit beschäftigt, die Färbung des Sago's zu erklären. Er glaubt, dass die Farbe dem Stärkmehle selbst eigenthümlich sei und ihren Sitz in den Hüllen habe. Wirklich hat er beobachtet, dass bei einer warmen Behandlung des Sago's von Neuguinea mit verdünnter Schwefelsäure die Auflösung vor sich ging, indem sie eine ziemlich schwache rosenrothe Farbe annahm und dem blossen Auge durchsichtig schien, dass man aber, wenn man sie aufmerksam mit dem Vergrösserungsglase untersuchte, kleine gefärbte, durchsichtige und sehr zarte Körper darin schweben sah, die mit der Zeit niederfielen und die weiter nichts als die Ueberreste der Hüllen waren.

Aus allem Vorhergehenden lässt es sich leicht erklären, warum der weisse Sago dem kalten Wasser eine ge-

ringe Menge Amidin abtritt, weil nämlich seine Tegumentsubstanz, die wahrscheinlich lockerer, ausdehnbarer und durchdringlicher ist als bei den andern Sagosorten, dem kalten Wasser gestattet, bis auf das in den Körnerchen enthaltene Amidin zu dringen und, nachdem es etwas von diesem Principe in sich aufgenommen hat, wieder herauszutreten. Könnte man nicht, setzt Herr Planche hinzu, diese Eigenschaft benutzen, aus dem weissen Sago der Molucken ein etwas amylonhaltiges Getränk zu bereiten, dessen Rückstand, da er schon Wasser eingesogen hat, zur Zubereitung einer vortrefflichen Suppe dienen könnte?

Die Abhandlung schliesst sich mit einigen Betrachtungen über den künstlichen Sago, in Vergleich mit dem ausländischen. Der deutsche ist so zerreiblich, dass er sich zwischen den Fingern zerquetschen lässt (?). Der von Gentilly bei Paris besitzt fast die Härte des wirklichen Sago's. Da sie aber aus Stärkmehl von Kartoffeln bereitet werden, so behalten beide immer einen besondern Geschmack, der ihren Ursprung verräth.

Dieser Abhandlung, von der wir so eben einen ausführlichen Auszug geliefert haben, hat Herr Planche als Anhang Einiges über die von Herrn Poiteau aus dem Sagobaume von Madagaskar, der zu Cayenne angebaut wird, ausgezogene Substanz beigefügt, die von diesem Naturkundigen mit dem Namen Sago bezeichnet wurde. Diese Substanz, von Herrn Poiteau selbst bereitet, hat fast eine eben so dunkelbraune Farbe wie die Chocolate und besteht aus drei- oder viermal so dicken Körnern wie ein Nadelkopf ist, welche unregelmässig und von denen die einen vollkommen rein sind, die andern an Theilen vegetabilischer Faser hängen. Sie wurde dadurch erhalten, dass der innere weisse Theil eines jungen Sagobaumes gerieben und in Wasser eingeweicht wurde, darauf durch Leinwand gedrückt, um die Flüssigkeit von der darin schwimmenden Substanz abzusondern, und endlich letztere an der Sonne getrocknet.

Herr Planche hat diesen vorgeblichen Sago untersucht, aber schon an seinem Aussehen konnte er erkennen, dass er mit dem wirklichen Sago keine Aehnlichkeit habe. Er zeigt wirklich eine Vereinigung weisslicher zerquetschter Holzfasern,

an denen hier und da kleine braune Massen hängen, die man beim ersten Anblick für Opopanax halten könnte. Mit dem Mikroskope von Raspail, das aus einer Linse mit vier Linien Brennweite besteht, unterscheidet man darin kleine röhrige Körper und andere gleichsam mit Höhlungen, die dem Anschein nach einige Aehnlichkeit mit dem sagohaltigen Marke des Cycas circinalis haben, die aber gefärbter sind und bei denen man nicht, wie bei diesem, den Glanz des Stärkmehles bemerkt. Bei gleichem Volumen wiegt diese Substanz um die Hälfte weniger als der Sago. Gepulvert und nach einander behandelt zuerst mit kaltem Wasser, nachher mit kochendem Wasser, zeigte sie in dem erstern Falle beim Zusammenbringen mit Jod keine Spur von Amidon und das Decoct bot davon kaum merkliche Mengen dar. Die braune Substanz, welche mit dem Opopanax Aehnlichkeit hat, mit kochendem Alkohol behandelt, trat ihm nur ein wenig gelbliche Substanz ab, die geschmacklos und im Wasser sowohl als im Alkohol löslich ist. Wurde diese Substanz mit einem brennenden Körper in Berührung gebracht, so gerieth sie sogleich in Brand, brannte von selbst ruhig fort und liess als Rückstand etwas kaum alkalische Asche. Endlich verhielt sie sich gegen andere chemische Agentien wie eine holzige Substanz.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass die von Hrn. Poiteau aus dem Sagobaum von Madagaskar ausgezogene Substanz kein Sago ist.

XL.

Ueber das Trocknen der Runkelrüben.

Von

Dr. Ph. von Holger.

Im Auszuge vorgetragen in der allgemeinen Sitzung der k. k. Landwirthschaftsgesellschaft am 18. December 1837.

(Aus der Wiener Zeitung vom 3. März.)

Schutzenbach's Methode, die getrockneten Runkelrüben auf Zucker zu verarbeiten, hat seit ihrem ersten Bekanntwerden bedeutendes Aufsehen gemacht, aber noch sind die Meinungen über ihren Werth an und für sich und über ihre

zweckmässigste Anwendung im Grossen getheilt; während die Vortheile derselben, wie die Zeitschriften noch immer behaupten, auffallend und unwidersprechlich sein sollen, wird von Manchem der Sache aller Werth abgesprochen, und es scheint immer noch an der Zeit, durch neue Versuche zur endlichen Entscheidung dieses Gegenstandes beizutragen. Die Fragen, welche einer genauen Beantwortung würdig sein dürften, sind: I. Giebt der Saft aus der getrockneten Runkelrübe Krystallzucker und giebt er ihn in solcher Menge, dass die Kosten des Trocknens bezahlt werden? II. Welche ist die zweckmässigste Art, Runkelrüben zu trocknen, dass mit den geringsten Arbeits- und Feuerungskosten der grösste Gehalt an Krystallzucker erhalten werde? Meine Versuche beschränkten sich diessmal nur auf Beiträge zur Lösung der zweiten Frage. Es erklärten sich aber mehrere bei dem Vortrage gegenwärtige, kenntnissreiche und achtungswerthe Fabrikbesitzer so ganz gegen diese Methode, dass alle weiteren Versuche überflüssig sein würden; namentlich wurde behauptet: durch das Trocknen der Runkelrübe werde aller Krystallzucker in derselben zerstört und in unkrystallisirbaren Syrup verwandelt; man könne aus einer Rübe, die nur 24 Stunden im Trockenofen gelegen habe, keinen Krystallzucker mehr erhalten. Gegen diese Einwürfe lässt sich erinnern: In den neuesten Heften der Journale finden sich noch immer Aufsätze, welche das Vorhandensein des Krystallzuckers in den getrockneten Rüben als eine ausgemachte Sache voraussetzen. In der letzten Zeit wurde einer geachteten Prager Fabrik ein ausschliessendes Privilegium auf die Gewinnung des Krystallzuckers aus getrockneten Rüben, nach Schutzenbach's Methode, ertheilt, was doch wohl zu schliessen erlaubt, diese Fabrik werde sich durch Versuche überzeugt haben, dass aus getrockneten Rüben wirklich Krystallzucker zu erhalten sei. — Dann erhielt ich selbst aus dem ausgepressten Safte einer der Rüben, die nach den folgenden Angaben durch vierzehn Tage in einer Wärme von 23 bis 27° gelegen hatten, welcher mit Alkohol nach Margraf's Methode behandelt wurde, einige Wochen nach abgehaltenem Vortrage eine ziemliche Menge Krystallzucker, der, von mehreren Sachverständigen gesehen, als solcher anerkannt wurde, wonach es nicht mehr geläugnet werden kann, dass Versuche,

in der Absicht angestellt, den praktischen Werth der Schutzenbach'schen Methode zu erheben, allerdings Nutzen gewähren müssen und dass diese Methode nicht als verwerflich dargestellt werden könne, denn es muss doch auffallend erscheinen, wenn eine Rübe vierzehn Tage in höherer Temperatur lag, ausgepresst, der Saft zur Syrupsdicke eingedampft, dann mit gewässertem Weingeist ausgezogen und vom Eiweissstoffe befreit wurde, wenn der Auszug, neuerdings zur Syrupsdicke verdampft, in offenen Gefässen der Einwirkung der Atmosphäre und einer später einfallenden starken Frostkälte ausgesetzt war, nach etwa vier Wochen eine bedeutende Menge Krystallzucker absetzte, welcher durch Alkohol von dem anhängenden Syrup gereinigt wurde. Darin liegt gewiss ein auffallender Beweis für die Haltbarkeit des Krystallzuckers im Safte der getrockneten Rübe *).

So viel scheint gewiss zu sein, dass, wenn das Trocknen der Rüben im Grossen Vortheil bringen soll, die Trockenanstalt dem Erzeugungsorte der Rübe möglichst nahe liegen müsse, denn da dieselbe durch das Trocknen mehr als die Hälfte ihres Gewichtes an verdampfendem Wasser verliert, so entsteht ein bedeutender Gewinn an Fuhr- und Aufladungskosten bei getrockneten Rüben gegen ungetrocknete, der verloren ginge, wenn die Trockenanstalt ferne vom Acker und nahe bei der Zuckererzeugungsanstalt oder wohl gar mit ihr verbunden wäre. Kann nicht alles auf Einem Puncte vereinigt bleiben, so muss die grössere Entfernung zwischen den beiden letzteren Anstalten liegen. Ferner dürfte es sehr im Zweifel stehen, ob die getrockneten Rüben Vortheil bringen, wenn man zum Trocknen eigene Gebäude errichten, sie zu diesem Zwecke eigens heizen muss. Meine Versuche wurden in dem freien Raume über dem Dampfkessel der Dampfmaschine der k. k. Porcellanfabrik angestellt, welcher Tag und Nacht un-

*) Da nach den neuesten Nachrichten aus Carlsruhe in Nr. 48 der W. Z. die Rübentrocknung in der Nähe von Carlsruhe fabrikmässig betrieben wird und über die Haltbarkeit des Krystallzuckers in denselben die Erfahrung bestimmt entschieden hat, so kann um so sicherer das, was nachstehende Versuche hinsichtlich der zweiten Frage gelehrt haben, als nicht ganz überflüssig bekannt gemacht werden.

unterbrochen erwärmt wird und wo die Temperatur zwischen 23 bis 27° R. wechselte, wobei auch das Trocknen am besten von Statten ging. Schlägt man den Bedarf einer Fabrik im Durchschnitte auf jährlich 20,000 Ctr. Rüben an, und wiegt eine Rübe im Durchschnitte 3 Pfd., so giebt diess 666,666 2/3 Rüben, welche innerhalb 4 Monaten getrocknet sein müssen, es kämen demnach auf den Monat 166,666 Rüben zu trocknen und es müssten wohl grosse erwärmte Räume zu diesem Unternehmen vorhanden sein; indess dürfte es nicht als unmöglich angesehen werden, solche aufzufinden, wenn sich übrigens der Vortheil, den man aus den getrockneten Rüben ziehen kann, bewähren wird *).

Ich trocknete Nr. 1. eine geschälte Scheibe einer weissen Runkelrübe, 20 Loth, nach 4 Tagen 4,5 Loth, mithin Wasser 77,5, Rest 22,5; Nr. 2. desgleichen 15 Loth, nach vier Tagen 2,9 Loth, mithin Wasser 80,7, Rest 19,3; Nr. 3. gewürfelte Rüben, 23 Loth, nach 9 Tagen 3,9 Loth, mithin Wasser 83,2, Rest 16,8; Nr. 4. Scheibe, 26,4 Loth, nach 9 Tagen 5,8 Loth, mithin Wasser 78,1, Rest 21,9.

Hieraus ergab sich, dass 4 Tage Trocknen dasselbe Resultat geben wie 9 Tage, folglich hinreichend sind; dass die gewürfelten Rüben in derselben Zeit mehr Wasser verlieren als die Scheiben, weil sie natürlich der erwärmten Luft eine grössere Oberfläche zur Aufnahme der Wasserdünste darbieten; dass die Rüben, in diesem Temperaturgrade getrocknet, stets nach Belieben nur an der Aussenseite einschrumpfen, doch ist der in den innern Theilen enthaltene Saft bedeutend concentrirter als in der frischen Rübe und fliesst nicht mehr von selbst aus. Sollen die Rüben, wie man diess häufig angegeben findet, so getrocknet werden, dass sie ganz hart sind und sich zu Pulver mahlen lassen, so ist natürlich ein weit höherer Temperaturgrad erforderlich, und dann dürfte wohl ein Theil des enthaltenen Krystallzuckers verloren gehen.

*) Wenn aber die Gesellschaft für Nationalindustrie in Frankreich für ihre Preisaufgabe nur einen Apparat fordert, der 20 Cent. Rüben täglich trocknet, so müsste dieser Raum 2000 Pfd., also 666 Rüben fassen, und ein solcher wäre bei unzerschnittenen Rüben gewiss bald aufzufinden.

Die gewonnene Ueberzeugung, dass die gewürfelten Rüben leicht verderben, wenn die Temperatur beim Trocknen höher steigt, besonders wenn sie zu rasch erhöht wird, weil der Saft dann auf die Oberfläche getrieben, zum Theil verbrannte, oder an den Gefässen, in welchen die Rübenwürfel lagen, hängen blieb; dann, dass beim Würfeln selbst ein Theil des Saftes ausfloss und verloren ging, dass die gewürfelten Rüben grossen Raum erfordern; dass das Würfeln selbst und das Hin- und Hertragen der Rübenwürfel ein im Grossen bedeutendes Arbeitslohn erheischt: bewog auch zu Versuchen, die Rüben unzerschnitten und ungeschält, blos mit abgeschnittenen Trieben und Wurzelfasern der Trocknung zu unterwerfen. Hierbei ergab sich folgendes Resultat:

Weisse Runkelrübe 2 Pf. 31 Loth, nach 13 Tagen 1 Pf. 17 Loth, mithin Wasser 58,9, Rest 41,0; gelbe Runkelrübe 3 Pf. 23 Loth, nach 9 Tagen 1 Pf. 13 Loth, mithin Wasser 61,8, Rest 38,1; rothe Runkelrübe 3 Pf. 9 Loth, nach 9 Tagen 1 Pf. 16 Loth, mithin Wasser 54,4, Rest 45,6; gelbe Runkelrübe 3 Pf., nach 12 Tagen 1 Pf. 2 Loth, mithin Wasser 64,6, Rest 35,4.

Sie blieben alle weich und waren durchgeschnitten nur ungefähr bis 1 Zoll vom Umkreise zusammengeschrumpft, im Innern frisch, doch war der Saft concentrirt wie Zuckersyrup, rein süss, farblos und ohne weiteren Wasserzusatz zum Verkochen geeignet.

Diese getrockneten Rüben, Anfangs in zwei Hälften, dann in vier Theile geschnitten, in einer Schraubenpresse ausgepresst, wobei sie nur am Ende mit etwas Wasser befeuchtet wurden, der Pressrückstand scharf getrocknet, gaben folgende Resultate:

Nr. I., in Hälften gepresst, gab trockenen Pressrückstand 16,3 Loth = 17,1%; Nr. II., in vier Theile geschnitten, gab trockenen Pressrückstand 13,5 Loth = 11,3%; Nr. IV., in vier Theile geschnitten, gab trockenen Pressrückstand 10,7 Loth = 11,2%; Nr. III. wurde unzerschnitten vorgezeigt und blieb bei der Gesellschaft aufbewahrt, nach zwei Monaten war sie noch vollkommen weich und frisch und schien durch ihre Aufbewahrung in einem ungeheizten Zimmer nicht verändert, wog aber nur noch 31 Loth, hatte also während des Aufbe-

wahrens noch 17 Loth am Gewichte verloren, während nach der ausgesprochenen Meinung die getrockneten Runkelrüben wieder Feuchtigkeit anziehen, schwerer werden und der Saft durch die neu aufgenommene Feuchtigkeit zersetzt werden sollte; der ausgepresste Saft war ganz frisch und unverändert und so concentrirt, dass auch bei längerem Aufbewahren eine Entmischung desselben nicht wahrscheinlich gewesen wäre, und die Rübe gab ausgepresst und scharf getrocknet 13% Pressrückstand.

In so fern es also erwiesen ist, dass der aus unzerschnittenen getrockneten Rüben gepresste Saft viel reineren Krystallzucker enthält als der aus den frischen Rüben gepresste, scheint dieses Verfahren aus folgenden Gründen geeignet, durch im grösseren Maasstabe angestellte Versuche dessen Ausführbarkeit im Grossen nachzuweisen, worüber natürlich Versuche im Kleinen allein nicht entscheiden können.

a) Wird das Arbeitslohn für Schälen und Würfeln der Rüben erspart, welches im Grossen sehr bedeutend ist und mit den Kosten des Zerschneidens jeder Rübe in zwei oder vier Theile keinen Vergleich aushält.

b) Nehmen die ganzen Rüben beim Trocknen weniger Raum ein als die gewürfelten, können leichter verführt und hin und wieder gelegt werden; es ist daher eher Hoffnung, einen Raum zum Trocknen aufzufinden, der nicht eigens für die Rüben geheizt werden muss.

c) Ist die getrocknete ganze Rübe durch die zusammengeschrumpfte Oberhaut vor der zersetzenden Einwirkung der Atmosphäre vollkommen geschützt und der darin enthaltene Saft so vollkommen concentrirt, dass bei längerem Aufbewahren desselben keine Entmischung erfolgen kann. Daher blieb er in der Rübe Nr. III. auch nach zwei Monaten vollkommen frisch und unverändert. Bei gewürfelten Rüben ist die Berührung mit der Atmosphäre durch die vergrösserte Oberfläche vermehrt; werden sie so getrocknet, dass sie noch weich bleiben, so schimmeln sie leicht auf der Oberfläche; werden sie vollkommen hart getrocknet, so muss ein Theil des Saftes verloren gehen, ein Theil des Krystallzuckers zerstört werden.

d) Ist es nicht nothwendig, die unzerschnittenen getrockneten Rüben zur Zuckergewinnung erst mit Wasser auszukochen,

wie die Rübenwürfel, der ausgepresste Saft ist farblos und so concentrirt, dass ich nicht zweifle, er könnte, im Grossen gewonnen, ohne weitere Behandlung gleich zum Anschiessen hingestellt werden, worüber weitere Versuche erst entscheiden müssen, und es wäre ein wichtiger Vortheil, wenn auf diesem Wege das bei aller Vorsicht immer nachtheilige Kochen ganz vermieden werden könnte*). Selbst in dem Falle, als durch das blosse Pressen der concentrirte Saft nicht vollständig aus dem Rübenmarke getrieben werden könnte, wie diess bei der starken Concentration an der Rübe Nr. III., wo der Saft kaum fliessen konnte, wirklich der Fall war, würden keine bedeutenden Mehrauslagen entstehen, indem man die Pressrückstände zur gänzlichen Ausziehung des Zuckers nach Schrader's Methode: Polytechn. Journal 1 Sept. Heft 1837, nur den heissen Wasserdämpfen aussetzen und sie dann wiederholt auspressen dürfte, welches ich im Kleinen mit Erfolg anwandte, und was im Grossen ohne bedeutende Vermehrung der Ausgabe mit dem Pressen verbunden und durch denselben Arbeiter ausgeführt werden könnte, wenn er die ausgepressten Rüben auf ein Seihtuch oder Sieb wirft, wo sie durchströmenden Wasserdämpfen so lange ausgesetzt bleiben, bis inzwischen getrocknete, noch nicht gepresste Rüben ausgepresst worden sind.

e) Dass die auf diese Weise behandelten Rüben immer ein grösseres Gewicht an Pressrückständen geben müssen, nämlich beiläufig 11%, während die geschälten und geriebenen Rüben nach meinen vorjährigen Versuchen, mit derselben Presse behandelt, 4—5% gaben, kann nicht sogleich als Beweis gelten; dass der durch das Trocknen stark concentrirte Syrup nicht gänzlich ausgepresst werden kann und folglich bei dieser Art, die Rüben zu behandeln, Verlust an Krystallzucker eintrete, der in den Pressrückständen, ohne ihren Werth zu vermehren, zurückbleibe, denn dieses Mehrgewicht findet seine Erklärung erstens in dem Gewichte der Schale, welches den getrockne-

*) Diess scheint besonders zu berücksichtigen, da nach dem Polytechn. Journal, V. Heft 1837 S. 393, die société d'encouragement in Paris einen Preis von 10,000 Fr. für die Erfindung aussetzt: im Grossen in den vier Monaten zwischen September und Februar 8 pCt. Krystallzucker aus den Runkelrüben zu gewinnen, und als das Maximum der gegenwärtigen Zuckergewinnung aus Runkelrüben in den späteren Monaten 3 — 4 pCt. feststellt.

ten Pressrückständen zunächst und leicht auf die Hälfte ihres Gewichtes angesetzt werden kann, zweitens darin, dass durch den Wasserverlust während des Trocknens ohne Zweifel das Eiweiss, welches der Saft enthält, grösstentheils unlöslich ausgeschieden wird und in den Pressrückständen zurückbleibt, denn der concentrirte Saft aus den getrockneten Rüben gab bei der Vermengung mit Alkohol auffallend wenig und der noch mehr concentrirte von der Rübe Nr. III. fast gar keinen Eiweissstoff, und wenn mit dem Trocknen zugleich der Eiweissstoff aus dem Safte entfernt wird, muss die Darstellung des Krystallzuckers bedeutend erleichtert werden, ja es werden, wenn man diese beiden Umstände gehörig in Rechnung bringt, kaum mehr Pressrückstände als aus den geriebenen frisch ausgepressten Rüben bleiben, so dass von einem Verluste an Krystallzucker wohl kaum die Rede sein könnte.

Es dürfte demnach aus diesen Versuchen hervorgehen, dass durch das Trocknen der Runkelrüben ihr Krystallzucker keineswegs zerstört werden müsse, wiewohl diess, wenn die Temperatur beim Trocknen unvorsichtig gesteigert wird, allerdings geschehen kann; dass es am vortheilhaftesten wäre, unzerschnittene und ungeschälte Rüben zu trocknen, sie dann blos in vier Theile zu schneiden und auszupressen, wobei sie, wenn kein Saft mehr ausfliesst, den Dämpfen des kochenden Wassers ausgesetzt und von Neuem ausgepresst werden können. Denn nicht nur, dass der in so getrockneten Rüben enthaltene Saft kein atmosphärisches Wasser anzieht und sich Monate lang nach dem Trocknen unverändert erhält, so ist er auch von Eiweissstoff mehr gereinigt als der frisch gepresste Saft, wird durch Einwirkung der Atmosphäre nicht schwarz, bedarf keines Wasserzusatzes und vielleicht nicht einmal des Kochens, um den Krystallzucker daraus zu erhalten. Es dürfte also die Rübenzuckererzeugung auf diesem Wege weit einfacher und wohlfeiler sein. Indess kann die bekannte Bemerkung nicht zu oft wiederholt werden, dass wohl nicht alles, was Versuche im Kleinen lehren, eben so leicht und vortheilhaft im Grossen ausgeführt werden kann, dass aber deswegen der Werth solcher Versuche nicht verkannt oder wohl gar von vorne herein schon abgeläugnet werden darf, denn es ist kein Zweifel, dass all das Vortreffliche, was unsere Fabri-

ken geleistet haben und noch leisten werden, ihre erste Quelle in den Laboratorien im Kleinen experimentirender Chemiker hatte und haben muss, wenn nicht alle Verbesserungen des Fabrikwesens ein blindes Hineingreifen in den Glückstopf sein sollen, der unter tausend theuer bezahlten Nieten in einem Winkel seines Bodens einen Treffer verborgen hält.

XLI.

Theorie der Cementation.

Von

F. Leplay und A. Laurent, Bergingenieurs.

(Annales de Chimie et de Physique, tome LXXV. August 1837 S. 404.)

Erster Theil.

Bei Untersuchung der zahlreichen Reactionen, welche stattfinden, wenn man zwei verschiedene Körper in Berührung bringt, bemerkt man sogleich, dass immer zum wenigsten einer von beiden im tropfbarflüssigen oder luftförmigen Zustande sich befinden müsse. Diess haben die alten Aerzte und Alchymisten recht wohl eingesehen, und sie haben daher den Satz als Axiom aufgestellt: Corpora non agunt nisi soluta.

Ein einziger Körper, der Kohlenstoff, zeigt in seinen meisten Reactionen eine auffallende Abweichung davon. Es ist bekannt, dass er eine grosse Anzahl unschmelzbarer oxydirter Körper reduciren kann, ohne dass es nöthig ist, die reagirenden Molecule in eine innige Berührung damit zu bringen.

Einer von uns hat in verschiedenen, in den Annales des Mines bekannt gemachten Abhandlungen gezeigt, dass in den Eisen-, Blei-, Kupfer- und Zinkhütten die Reduction der Oxyde durch Kohle immer nur bei einer sehr unvollkommenen Berührung stattfinde und dass sie um so besser vor sich gehe, je geringer die letztere sei. Daraus hat man geschlossen, dass die Berührung selbst unnütz sei und dass, da die Anwesenheit eines reducirenden flüssigen Körpers durchaus erfordert werde, dieser kein anderer als das Kohlenoxyd sein könne.

Aus der Untersuchung der Cementation des Eisenoxydes in den ausgefütterten Tiegeln ergiebt sich, dass das Phänomen der Reduction noch weit abweichender sei. Aus Berthier's Versuchen ist bekannt: 1) dass dieser Körper Anfangs in Eisenoxydul übergeht, und dass, so lange in der Mitte ein Kern von Eisenoxyd übrig ist, sich auf der Oberfläche keine Spur von Eisen zeigt; 2) dass, während das Eisenoxydoxydul in weiches Eisen übergeht, sich kein Kohlenstoffeisen bildet, so lange in der Mitte noch Eisenoxyd übrig ist.

Wäre der feste Kohlenstoff das reducirende Agens, so müsste man annehmen, dass er im erstern Falle durch eine Schicht Eisenoxydoxydul von mehr oder weniger Dicke hindurchgehe, ohne sie zu reduciren, und dass er im zweiten Falle mitten durch eine Masse weiches Eisen hindurchdringe, ohne sie zu kohlen.

Wir wollen uns nicht dabei aufhalten, die Erklärungen zu widerlegen, die über dieses Phänomen aufgestellt worden sind, indem man ein Uebertragen des festen Kohlenstoffes annahm, weil diese Erklärungen niemals deutlich ausgesprochen wurden und weil wir einleuchtende Beweise für eine ganz entgegengesetzte Theorie haben.

Wirkung des Kohlenoxydes auf verschiedene oxydirte Verbindungen.

Bei Durchlaufung der verschiedenen metallurgischen Schriften findet man nirgends das Kohlenoxyd als einen desoxydirenden Körper eigens aufgeführt. Einige Schriftsteller haben zwar angegeben, dass die Eisenerze zum Theil durch die sich in den Hohöfen entwickelnden kohlehaltigen Gase desoxydirt würden, sie lassen uns aber in Ungewissheit und wir erfahren von ihnen nicht, ob diess durch Wasserstoff, Kohlenwasserstoffgas, Kohlenoxyd oder durch verschiedene brennbare Dämpfe geschehe, die sich aus einer unvollkommen geglühten Kohle entwickeln können.

In den verschiedenen chemischen Werken ist weder von der Wirkung des Kohlenoxydes auf die meisten Oxyde noch von der auf die Salze die Rede. Endlich haben alle Schriftsteller, die über die Reduction des Eisenoxydes geschrieben haben, niemals angegeben, dass diese Operation anders als durch Uebertragung des festen Kohlenstoffes in den ausgefüt-

terten Tiegeln und durch die Berührung in den Hohöfen vor sich gehe, und keiner von ihnen hat eine Erklärung von der Absonderung zwischen dem Kohlenstoffe und den zu reducirenden Oxyden geben können, die man bei diesen immer angenommen hat.

Beim Mangel an bestimmten Versuchen liesse sich schon vermuthen, dass das Kohlenoxyd im Stande sei, die meisten durch Wasserstoff reducirbaren Oxyde zu desoxydiren. Bekanntlich geben verschiedene oxalsaure Salze beim Glühen ein Metall, ein Suboxyd oder ein Kohlenstoffmetall, während zugleich gleiche Volumen von Kohlenoxyd und Kohlensäure sich entwickeln. So verschafft man sich Kobalt, Nickel, Kohlenstoffcerium u. s. w. Uebrigens lassen folgende Versuche keinen Zweifel über die Rolle übrig, welche das Kohlenoxyd fast in allen den Fällen spielt, in denen Kohle angewandt wird.

Wir brachten in eine durch einen Ofen gelegte Porcellanröhre verschiedene Oxyde und Salze und liessen durch dieselbe einen Strom trocknen Kohlenoxydes streichen, das aus doppeltoxalsaurem Kali und Schwefelsäure bereitet war, und erhielten bei einer Temperatur von 25 bis 30° nach dem Pyrometer von Wedgewood folgende Resultate:

Reines Eisenoxyd, aus einer Auflösung in Salpetersäure durch Ammoniak gefällt, gab weiches, völlig hämmerbares Eisen.

Ein Stück Rotheisenstein und ein Eisenglanzkrystall wurden gleichfalls reducirt. Als sie gegen die Mitte der Operation herausgezogen wurden, fanden wir sie in sehr dichtes mit einem Häutchen von weichem Eisen bedecktes Eisenoxydoxydul verwandelt.

Kobalt-, Nickel- und Zinnoxyd wurden zu Metall reducirt.

Wolframsäure wurde in Wolfram verwandelt.

Die Cerium-, Chrom- und Titanoxyde erlitten aber keine Veränderung.

Krystalle von schwefelsaurem Baryt und von Kalk wurden völlig in Schwefelmetalle verwandelt.

Die Temperatur, bei der diese Reduction erfolgte, schien dieselbe zu sein, welche der Wasserstoff unter den nämlichen Umständen erfordert. Wir operirten mit zwei Apparaten zugleich, von denen der eine Wasserstoff, der andere Kohlen-

oxyd entwickelte. Diese Gase gingen in zwei gläserne Röhren, die auf dem nämlichen Roste etwas erwärmt worden waren und Eisenoxyd enthielten. Dieses wurde in beiden Röhren mit der nämlichen Leichtigkeit reducirt.

Theorie der Desoxydation durch Cementation.

Um zu beweisen, dass das Kohlenoxyd das reducirende Agens in den ausgefütterten Tiegeln sei, stellten wir folgenden Versuch an, welcher zeigt, dass die feste Kohle an diesem Phänomen keinen Theil habe. Dieser Versuch ist schon beim ersten Anblicke so anziehend, dass er in den öffentlichen Vorlesungen wiederholt zu werden verdient.

Wir brachten in eine Porcellanröhre einen Eisenoxydkrystall, der auf einer kleinen länglichen Schale von Platin lag. Weiterhin hatten wir in die nämliche Röhre ein Stück Kohle gebracht, das gleichfalls auf einer Platinschale lag. Eins der Enden der Röhre war verschlossen, das andere mit einer Röhre versehen, welche unter Eprouvetten in einer Quecksilberwanne mündete. Die Temperatur war bis auf ungefähr 30 bis 35° W. gesteigert worden. Während der ganzen Dauer der Operation entwickelte sich eine Mischung von Kohlenoxyd und Kohlensäure. Das Volumen des erstern war immer grösser als das der letztern, und dieses nahm ab, als die Operation sich ihrem Ende näherte.

Nach Beendigung des Versuches fanden wir das Eisenoxyd völlig reducirt, obgleich das Oxyd und die Kohle nicht in Berührung gebracht worden waren.

Diese Reaction lässt sich sehr leicht begreifen. Soll sie stattfinden, so braucht blos in der Röhre die geringste Menge Sauerstoff in Gasform vorhanden zu sein. Dieser bildet mit der Kohle Kohlenoxyd, das sich an das Eisenoxyd begiebt und sich in Kohlensäure verwandelt. Letztere geht wieder zur Kohle, nachher zum Eisenoxyd und so immer fort. Die Menge des Kohlenoxydes steigt immer um das Doppelte. Daher kommt die Gasentwicklung, die während der ganzen Dauer der Operation vor sich geht. Erhält die Menge des Kohlenoxydes das Uebergewicht, so hängt diess augenscheinlich davon ab, dass, wenn eine gewisse Menge Kohlenoxyd und Kohlensäure im Anfange hinreichte, um Eisenoxyd auf Eisenoxydoxydul zu re-

duciren, diese Menge nicht mehr hinreichen würde, um das letztere in Metall zu verwandeln.

Wäre es möglich, in einem vollkommen luftleeren Raume zu operiren, oder in einer mit Stickstoff angefüllten Röhre, so würde diese Reaction unmöglich sein. Wir versuchten es, letztern Versuch anzustellen, und wir bemerkten blos, dass die Reaction viel langsamer vor sich ging. Es konnte aber unmöglich anders sein; denn es ist unmöglich, einen Stickstoff zu bereiten, von dem sich mit mathematischer Genauigkeit behaupten liesse, dass er nicht ein einziges Atom Sauerstoff enthalte. Und wäre selbst das noch möglich, so kann man sich doch keine Kohle verschaffen, die nicht etwas Wasser oder Wasserstoff enthielte. Dieses letztere Gas würde wie das Kohlenoxyd wirken, es würde sich Anfangs Wasser bilden, das sich nachher in Wasserstoff und Kohlenoxyd zersetzte, darauf in Wasser und Kohlensäure u. s. w.

Was in der Porcellanröhre erfolgt, das geht auch in den ausgefütterten Tiegeln vor. Dieser Versuch beweist also augenscheinlich, dass die Berührung nicht nothwendig sei. Es ist uns der Einwand gemacht worden, diess beweise nicht, dass sie in dem ausgefütterten Tiegel keinen Einfluss habe und dass das Oxyd nicht zugleich durch Kohlenoxyd und durch Cementation reducirt werde. Aber was wird denn unter dem Worte Cementation verstanden? Dieses Wort wurde erfunden, um eine unbekannte Ursache, eine unerklärliche Wirkung, um eine Anomalie zu bezeichnen, die einzige dieser Art, die sich in der Chemie darbietet.

Wir haben so eben gezeigt, dass diese Anomalie nur eine scheinbare ist. Warum will man daher auch fernerhin eine geheimnissvolle Wirkung annehmen, wenn sich eine einfache Erklärung darbietet, die den allgemeinen Gesetzen der Chemie gemäss ist?

Wir haben bemerkt, dass die zur Reduction des Eisenoxydes durch Kohle, ohne Berührung, nöthige Temperatur höher war als die, welche das Kohlenoxyd erfordert. Diess hängt davon ab, dass die Temperatur, bei welcher Kohlensäure sich bei Berührung mit Kohle in Kohlenoxyd verwandelt, höher ist als die, welche zur Reduction des Eisenoxydes nöthig ist.

Theorie der Kohlung des Eisens.

Weil die Reduction der Oxyde sich so leicht aus der Anwesenheit von Kohlenoxyd erklären lässt, so war der Gedanke ganz natürlich, dass die Kohlung der Metalle durch Cementation gleichfalls von der Berührung eines gasförmigen Körpers herrühre. Zwar ist diese letztere Erscheinung beim ersten Anblicke nicht so schwer zu begreifen bei der Annahme von der Nothwendigkeit einer oberflächlichen Berührung als bei der Cementation der Oxyde. Es müsste aber hierbei, allen andern Reactionen der Chemie entgegen, angenommen werden, dass zwei feste Körper auf einander wirken können, oder vielmehr, dass ein fester Körper bis zu irgend einer Tiefe in einen andern festen Körper eindringen kann.

Indem wir die verschiedenen metallurgischen Operationen durchgingen, durch welche das Eisen gekohlt wird, untersuchten wir, welches Gas es sei, welches nicht allein dasselbe kohlen, sondern in hinreichender Menge, bei einer hohen Temperatur und eine lange Zeit, ohne sich zu zersetzen, noch vorhanden sein könnte.

Wir sahen sogleich, dass wir höchstens nur die Wahl unter drei Gasen hatten: dem Kohlenoxyd, dem Cyan und dem Kohlenwasserstoff.

Das Cyan kann allerdings das Eisen kohlen und in den Cementationskästen vorhanden sein, worin man thierische Stoffe in dem Cemente gebraucht. Da aber die Kohlung gleichfalls ohne die Anwesenheit dieser Stoffe stattfindet und da dieses Gas in den ausgefütterten Tiegeln nicht vorhanden ist, so wollen wir nicht davon sprechen.

Der Kohlenwasserstoff kann bekanntlich die Metalle vollkommen kohlen; wenn man sich aber an die in dieser Hinsicht angestellten Versuche erinnert, so kann dieses Gas bei einer hohen Temperatur nicht lange bestehen, ohne sich zu zersetzen. Uebrigens ist es nicht wahrscheinlich, dass es sich in den Hohöfen in hinlänglicher Menge befinde, um das Eisen kohlen zu können.

Das Kohlenoxyd ist nothwendigerweise sowohl in den Cementationskästen als in den Hohöfen vorhanden; ausserdem lässt es sich durch Hitze nicht zersetzen. Es zeigt sich aber hier-

bei eine Schwierigkeit. Diese besteht darin, sich vorzustellen, wie das Eisen dem Oxyde den Kohlenstoff entziehen könne, da die Kohlensäure das Kohleneisen zersetzt. Wir haben uns von dieser Reaction durch den Einfluss der Massen Rechenschaft zu geben versucht.

Die Kohlensäure oxydirt zwar das Eisen, diess findet aber nicht mehr statt, wenn das Gas mit einer gewissen Menge Kohlenoxyd vermischt ist, und es könnte wohl geschehen, dass sich mitten in völlig reinem Kohlenoxyd ein wenig Kohleneisen und ein wenig Kohlensäure bildete. Letztere, da sie sich sogleich in Berührung mit dem Cement befindet, müsste sich wieder in Kohlenoxyd umwandeln. Endlich sehen wir andererseits das Cer sich bei Zersetzung seines oxalsauren Salzes bei Anwesenheit von Kohlenoxyd und Kohlensäure kohlen.

Um die Wirkung des Kohlenoxydes auf Eisen durch Versuche zu ermitteln, musste man durchaus bei einer sehr hohen Temperatur und eine ziemlich lange Zeit hindurch operiren. Da es für uns schwierig gewesen wäre, dergleichen Versuche in einem Laboratorium anzustellen, so wendeten wir uns an Al. Brongniart, der sehr bereitwillig die Porcellanöfen der Fabrik zu Sèvres zu unserer Verfügung stellte, in denen wir folgende Versuche angestellt haben:

Auf eine irdene Platte legten wir verschiedene Proben von Eisenerzen und andern Erzen und bedeckten sie mit einem umgekehrten Gefässe, worin sich einige Löcher befanden. Dieser Apparat wurde in ein irdenes Gefäss gebracht, das wir mit Kohlen angefüllt und verschlossen hatten. Endlich wurde das Ganze in ein anderes mit Kohlen angefülltes, völlig verschlossenes und verkittetes Gefäss gesetzt. Die dem Versuche unterworfenen Proben befanden sich also in Gegenwart von Kohle, ohne mit ihr in Berührung zu kommen, und geschützt gegen die Einwirkung der oxydirenden oder reducirenden Gase, die aus dem Feuerherde des Porcellanofens ausströmen konnten. Die Temperatur wurde ungefähr sechs Stunden lang auf einem Grade erhalten, wie er bei einer Eisenprobe in einem ausgefütterten Tiegel nothwendig ist.

Nach Herausnahme des Apparates aus dem Ofen nahmen wir ihn mit Sorgfalt aus einander und sahen, dass die Kohle der äussern Umgebung kaum in der Nähe der verkitteten Fu-

gen eingeäschert war; die Kohle der zweiten Umgebung schien keine Veränderung erlitten zu haben. Wir untersuchten die Proben nach einander, welche uns folgende Resultate darboten:

1) Weicher Eisendraht, 5 Millimeter im Durchmesser, war in Stahl verwandelt.

2) Ein Stück faseriger sehr dichter Blutstein von der Grösse einer Faust gab eine spaltige, völlig bis in die Mitte reducirte Masse. Ein von diesem Stücke abgebrochenes Bruchstück wurde vor dem Gebläse geschmolzen und gab einen König von weissem blätterigem Roheisen.

3) Eisenglanz, in Kieselerde-Höhlungen eingeschlossen, gab dieselben Resultate.

4) Verschiedene Proben von Eisenhydrat, kohlensaurem Eisenoxydul und Eisenoxydul, mehr oder weniger mit Gangart vermischt, wurden reducirt.

5) Körner von Eisenhydrat, in einem thon- und kalkerdehaltigen Ammonshorn zerstreut, wurden trotz der Dicke der Gangart reducirt.

6) Ein Stück Titaneisen wurde desoxydirt; wir haben jedoch nicht untersucht, ob die darin enthaltene Titansäure es auch wurde.

7) Kobalt- und Nickeloxyd, Wolfram und Zinnstein wurden reducirt.

8) Cer-, Titan- und Chromoxyd wurden nicht reducirt.

9) Manganoxyd wurde in Manganoxydul verwandelt, und wenn die Reduction nicht weiter gegangen war, so hängt diess davon ab, dass das Manganoxydul seine Unterlage zerfressen hatte, indem es mit ihr ein sehr schmelzbares Silicat bildete, das sich selbst in ausgefütterten Tiegeln nicht reduciren liess.

10) Krystalle von schwefelsaurem Baryt und Kalk wurden in Schwefelmetalle verwandelt.

11) Die Blende erlitt keine Veränderung.

Das Titan-, Cer- und Chromoxyd wurde nicht reducirt, und doch weiss man, dass in den ausgefütterten Tiegeln diese Oxyde sich auf ihrer mit der Kohle in Berührung befindlichen Oberfläche mit einem leichten metallischen Häutchen bedecken. Aus diesem Versuche erhellt, dass ein feuerbeständiges, unschmelzbares und durch Kohlenoxyd nicht reducirbares Oxyd

durch innige Berührung mit Kohle reducirt werden kann, aber nicht durch Cementation. Es lassen sich also die Metalle nach ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoffe in mehrere Classen eintheilen. Diese Verwandtschaft könnte man nach der Wirkung abmessen, welche der Kohlenstoff, das Kohlenoxyd und verschiedene Mischungen von Oxyd und Kohlensäure auf die Metalloxyde ausüben.

Die erste Classe würde die Metalle begreifen, die sich nicht durch Kohle reduciren lassen;

die zweite die Oxyde, die sich durch innige Berührung mit Kohle reduciren lassen;

die dritte Classe die Oxyde, die sich durch Cementation, d. h. durch reines Kohlenoxyd reduciren lassen;

die vierte die Oxyde, welche sich durch verschiedene Mischungen von Kohlenoxyd und Kohlensäure reduciren lassen;

die fünfte die Oxyde, welche schon durch blosse Hitze reducirt werden.

Das Schwefelzink hat sich bei unsern Versuchen nicht reduciren lassen, und doch wird es bekanntlich in ausgefütterten Tiegeln völlig zersetzt. Diess hängt davon ab, dass in diesen letztern trotz der Unschmelzbarkeit der Stoffe und der Lage der Kohle eine fortdauernde Berührung und nicht Cementation zwischen der Kohle und dem Schwefel stattfindet; denn die sich berührenden Theile erzeugen Schwefelkohlenstoff und Zink, die beide flüchtig sind und daher durch ihre Entweichung andern Theilen gestatten, sich ebenfalls zu berühren.

Gegen die so eben von uns angeführten Versuche könnte man einwenden, dass die porösen Gefässe und die Kitte, deren wir uns bedienten, dem Kohlenwasserstoffe des Porcellanofens*) erlaubten, bis zu den Proben zu dringen, um sie zu kohlen.

Wir haben einen ähnlichen Versuch in einer glasirten Porcellanröhre gemacht, die nach Thénard's Versuchen für Gase undurchdringlich sind, und wir brachten sie in einen kleinen Ofen, dessen Feuer durch einen Blasebalg angefacht wurde. In die Röhre brachten wir zwei längliche Porcellanschalen

*) Das die Porcellanöfen erfüllende Gas ist bald oxydirend, bald desoxydirend. Man sieht nicht selten das Kobaltsilicat wieder theilweise reduciren und die Gefässe, auf welche man dasselbe angewendet hat, sich mit schwärzlichen Metallflecken bedecken.

hinein, von denen die eine Kohle, die andere weichen Eisendraht enthielt. Wir liessen die Hitze bis zu einem solchen Grade steigen, dass die Röhre in Fluss gerieth. Nach Beendigung der Operation fanden wir einen gut geschmolzenen Stahlkönig, der uns bei der Analyse vermittelst trocknen Chlors 7 Tausendtheile Kohle gab.

Gegen diesen Versuch könnte man noch einwenden, dass die Kohle, deren wir uns bedient haben, hätte Kohlenwasserstoff entwickeln können und dass es diess Gas sei, welches das Eisen gekohlt habe.

Um diese Schwierigkeiten zu heben, liessen wir reines Kohlenoxyd auf weiches in eine Porcellanröhre gebrachtes Eisen streichen. Da aber die geringste Spur Kohlensäure unsere Resultate verändern konnte, so trafen wir die sorgfältigsten Vorsichtsmaassregeln, um diess Hinderniss aus dem Wege zu räumen. Der Versuch entsprach unserer Erwartung nicht; das Eisen war geschmolzen, es war aber eben so hämmerbar nachher als zuvor. Da wir bemerkten, dass der König von Schlakken umgeben war, die von der theilweisen Schmelzung der Röhre herkamen, und dass diese Schlacke durch das Eisenoxyd etwas grün gefärbt war, so glaubten wir, dass unser Gas nicht vollkommen rein wäre und dass es Spuren von Wasser oder Kohlensäure enthalten müsste, die der Kohlung entgegen gewirkt hätten. Wir wiederholten den Versuch, wobei wir unser Gas noch mehr zu reinigen suchten: die Resultate blieben aber immer die nämlichen.

Es blieb uns zuletzt noch übrig, einen Versuch anzustellen, der alle Schwierigkeiten heben sollte. Er bestand darin, dass wir in einer Porcellanröhre weiches Eisen mit stark geglühter Kohle erhitzten. Wir nahmen dazu Kohle, die in einem verschlossenen Gefässe in einem Porcellanofen erhitzt worden war. Wir brachten sie in die Röhre in einige Entfernung von einem Stücke Eisendraht. Als die Temperatur bis zur Erweichung der Röhre gestiegen war, hörten wir mit der Operation auf und erhielten einen geschmolzenen König, der bei der Analyse vermittelst Chlors uns nur Spuren von Kohle gab.

Die Resultate unsrer Arbeit lassen sich in folgenden drei Sätzen zusammenfassen:

1) Eisen, in Gegenwart gewöhnlicher Kohle erhitzt, kohlt sich.

2) Eisen, in einiger Entfernung von stark geglühter Kohle erhitzt, kohlt sich nicht.

3) Die Eisenoxyde lassen sich in einer Entfernung von geglühter oder nicht geglühter Kohle reduciren.

Der Kohlenwasserstoff ist also die Ursache der Kohlung und das Kohlenoxyd die der Desoxydation.

Diesen Schlüssen wollen wir folgende Betrachtungen entgegenstellen:

1) Man findet in den chemischen Schriften, dass Kohlenwasserstoff durch Hitze zersetzt wird. Es würde jedoch nothwendig sein, diesen Versuch wieder vorzunehmen, um zu sehen, ob er völlig und in kurzer Zeit in Kohle und Wasserstoff verwandelt werde.

2) Es ist schwer zu begreifen, dass dieses Gas in den Hohöfen vorhanden sein oder wenigstens in gehöriger Menge bestehen könne an dem Orte, wo die Kohlung vor sich geht. Denn diese scheint nicht weit über der Form zu erfolgen, und Berthier hat sich überzeugt, dass die durch diese herausgenommene Kohle keinen Wasserstoff mehr enthielt.

3) Dieselbe Schwierigkeit zeigt sich in den Cementationsöfen, in denen das Feuer 15 bis 20 Tage unterhalten wird. Die Kohle könnte schwerlich während dieser ganzen Zeit Kohlenwasserstoff liefern.

Es wäre daher nothwendig, in einer dieser Fabriken folgenden Versuch anzustellen: Es müsste 40 bis 50 Tage hindurch Kohle geglüht und gesehen werden, ob sie nach dem gewöhnlichen Cementationsverfahren noch Stahl geben könnte.

Wie dem auch sei, so beweisen unsere Versuche augenscheinlich, dass es zwischen den feuerbeständigen und unschmelzbaren Körpern keine eigentlich so genannte Cementation giebt, und es ist von nun an eine für die Wissenschaft gewonnene Thatsache, dass die Reduction der Oxyde und die Kohlung der Metalle nur unter Vermittlung gasförmiger Körper stattfinden, die in dem erstern Falle Kohlenoxyd, in dem zweiten Kohlenwasserstoff sind und vielleicht auch noch ein

anderes Gas, und dass endlich das Axiom der alten Chemiker keine Ausnahme leide.

XLII.

Ueber die Cementation des Eisens.

Von

Aug. Laurent.

Zweiter Theil.

Da F. Leplay genöthigt war, eine lange Reise zu machen, so wurden unsere Untersuchungen über die Cementation unterbrochen. Ich theilte Thénard das Resultat davon mit, der mich vermochte, die in unsrer Abhandlung vorhandenen Lücken auszufüllen und vornehmlich meine Aufmerksamkeit auf die Wirkung der gehörig geglühten Kohle auf das Eisen bei der Berührung zu richten.

Ich beeiferte mich, diesen Versuch anzustellen, obwohl ich glaubte, dass dabei keine Reaction stattfinden würde. Ich brachte in einer Porcellanröhre weiches Eisen in Berührung mit Kohle, die bei der Temperatur der Eisenproben geglüht worden war. Die Röhre wurde mit einem Stöpsel versehen und in ein verschlossenes Porcellangefäss gebracht, das mit geglühter Kohle angefüllt war. Das Ganze wurde in einem Porcellanofen erhitzt.

Ich nahm den Apparat nach dem Herausnehmen aus einander, aber anstatt weichen Eisens fand ich einen geschmolzenen König mit sehr glänzenden schwarzen kleinen Flächen, die Kohle war an einigen Stellen von den darauf stehen gebliebenen geschmolzenen Gusseisen-Tropfen zerfressen und ausgehöhlt.

Ich versuchte sogleich, mir von dieser Reaction durch die Gegenwart einer Spur von Kohlenwasserstoff Rechenschaft zu geben, der in Betracht der Kohle etwas schmelzbares Kohlenmetall hätte bilden müssen. Letzteres, in Berührung mit der Kohle gebracht, würde sich damit gesättigt haben, das Kohlenmetall würde Eisen aufgelöst haben, nachher Kohle und so fort. Die Kohlung würde also durch Vermittlung eines ersten Molecüls flüssigen Gusseisens erfolgt sein.

Ich nahm diesen Versuch nochmals vor, gebrauchte aber dabei sehr reinen krystallinischen und glänzenden Graphit, der keinen Wasserstoff enthielt. Aber der grössern Sicherheit wegen liess ich ihn 24 Stunden lang bei 150° W. glühen.

Die Resultate waren die nämlichen, und ich erhielt graues Gusseisen. Ich suchte diese Reaction noch durch die Annahme zu erklären, dass die Molecule des Eisens und des Kohlenstoffes, welche in Berührung waren, sich verbunden hätten, um ein schmelzbares Kohlenmetall zu bilden, das abwechselnd das Eisen und den Graphit aufgelöst habe.

Der angestellte Versuch war also bei der Temperatur, bei welcher ich operirte, unmöglich; diese dürfte nicht hoch genug sein, um die Schmelzung des Stahles oder des Roheisens zu bewirken, damit nicht die Kohlung der Vermittlung einer Flüssigkeit beigemessen werden konnte.

Folgende Thatsachen haben Leplay und mir die Ueberzeugung gewährt, dass die Kohlung nur durch ein Gas bewirkt werden könne und dass diess nicht immer Kohlenwasserstoff sei:

1) Wir hatten gesehen, dass eine Probe kieselerdehaltiges Eisenerz, durch die Form aus einem Hohofen herausgenommen, in Gusseisenkörner verwandelt worden war, ohne seine Gestalt verändert zu haben. Die Gusseisenkörner waren durch die Kieselerde von einander getrennt, die Uebertragung der Kohle hätte also nicht durch Cementation erfolgen können, das heisst von Theilchen zu Theilchen.

2) Man trägt Sorge, die Eisenstangen in den Cementationsöfen nicht in zertheilte Kohle zu legen, was doch, wenn die Berührung nothwendig wäre, vortheilhaft sein müsste, und es ist unmöglich anzunehmen, dass eine Eisenstange, wenn sie mit Stücken Kohle in einer äusserst geringen Anzahl von Puncten in Berührung steht, durch diese die ganze Kohle eindringen lasse, die sich nach jeder Richtung in der Stange verbreiten soll.

3) Die Kohle, welche schon zur Cementation gedient hat, kann wieder zum Kohlen gebraucht werden, wiewohl mit geringerer Wirksamkeit; sie wird immer mit gewöhnlicher Kohle gemischt. Diess würde ganz unnütz sein, wenn die Kohlung von dem Kohlenwasserstoff herrührte.

Indem ich die Ansicht von der Berührung gänzlich verwarf, sehe ich kein anderes Mittel, um die Cementation zu erklären, als die Annahme, dass der Kohlenstoff flüchtig sei und dass er, wie Arsenik, arsenige Säure, Kampher und viele andere feste Körper, Dämpfe entwickeln könne, ohne zu schmelzen.

Um es zu versuchen, schnitt ich aus dem Graphit, dessen ich mich bei den vorhergehenden Versuchen bedient hatte, ein Prisma und stellte es auf einen porcellanenen Untersatz. Gegenüber und sehr nahe an dem Prisma befestigte ich ein Eisenblech, welches durch kleine porcellanene Zähne davon getrennt war, um eine zufällige Berührung zu vermeiden. Ich brachte den kleinen Apparat in eine glasirte Röhre, die mit Stücken Graphit angefüllt, verschlossen und in ein mit geglühter Kohle angefülltes Futteral gelegt war. Das Ganze wurde bis zu der Temperatur der Eisenproben in einem Porcellanofen erhitzt.

Nach Beendigung der Operation härtete ich das Blech; es wurde hart und brüchig. Darauf liess ich einen Strom trocknes Chlorgas darüberstreichen, der eine schwarze Masse liess, von der nämlichen Gestalt wie das Blech, welche 5 Tausendel wog. Diese Masse, bei Berührung der Luft geglüht, gab ein Tausendel Kieselerde, was auf die in dem Stahlbleche enthaltene Kohle 4 Tausendel beträgt.

Die Kohle ist also flüchtig. Diess wird Einigen so ausserordentlich scheinen, dass sie ohne Zweifel annehmen werden, das Kohlenoxyd habe diese Kohlung bewirkt. Ich werde aber noch andere Beweise für die Flüchtigkeit der Kohle geben.

Jeder wird mir zugeben, dass, wenn sich das Kohlenoxyd in Gegenwart von Eisen zersetzt, diess von der Verwandtschaft des Metalles zur Kohle herrühre, und dass, wenn diese Verwandtschaft nicht stattfände, die Hitze nicht gross genug wäre, um das Kohlenoxyd zu zersetzen.

Ich erhitzte in einer glasirten und verschlossenen Röhre blossen Graphit. Die Röhre wurde, wie bei den vorhergehenden Versuchen, in ein mit Kohle angefülltes Futteral gebracht.

Nach Beendigung des Versuches wurde die Röhre zerbrochen, und ihre innere Fläche um den Graphit herum war

schwarzgrau gefärbt. Die Intensität dieses Fleckens nahm mit der Entfernung ab.

Man kann nicht sagen, dass ein kohlehaltiges Gas die Röhre von aussen nach innen durchstrichen und Kohle abgesetzt habe, denn die zwei Oberflächen der Röhre waren zwar schwarz, aber ihr Bruch war vollkommen weiss.

Folgendes ist eine wenigstens eben so triftige Thatsache: Regnault sagte mir, er habe Graphitblätter in den Spalten eines Hohofens abgesetzt gesehen. Diese konnten sich nur durch Sublimation bilden.

Angenommen die Verflüchtigung des Kohlenstoffes, so bleibt noch ein anderes Problem zu lösen übrig. Ist es Kohle in Gasform, die in das Innere des Eisens, um es zu kohlen, eindringt, oder ist eine Art von elektrischem Strome vorhanden, wie man angenommen hat, der die Kohle in das Eisen durch eine Aufeinanderfolge von Zersetzung und Wiederzusammensetzung von Theilchen zu Theilchen überträgt, wie diess bei der Zersetzung des Wassers vermittelst der galvanischen Säule stattfindet?

Die Metalle scheinen bei der gewöhnlichen Temperatur, oder bei 100° und 150°, von den Gasen nicht durchdrungen werden zu können, selbst bei einem sehr starken Drucke. Kann man daraus schliessen, dass es gleichfalls bei der Weissglühhitze nahe an ihrem Schmelzpuncte der Fall sei, wenn ihre Molecule durch den Wärmestoff getrennt werden?

Ich will sogleich einige Thatsachen anführen, die, wenn auch nicht entscheidend, doch wenigstens nicht ohne Bedeutung sind.

Ich hatte Wasserstoff oder Kohlenoxyd auf ein Stück sehr dichten Blutstein streichen lassen und mit der Operation aufgehört, als der Blutstein zu Oxydoxydul reducirt worden war, und fand dieses sehr dicht, mit glänzendem Bruche, ohne poröses Aussehen. Der Wasserstoff hatte also ohne Anziehung eine 4 bis 5 Linien dicke Schicht durchdrungen. Zwar liesse sich einwenden, dass das entzogene Atom Sauerstoff Poren gelassen hätte, in welche der Wasserstoff habe eindringen können, und das ist wohl möglich; denn als ich einen Wassertropfen auf den Bruch des Oxydes brachte, wurde er absorbirt. Auf jeden Fall lässt sich daraus die Folgerung ziehen, dass das

Molecül des Sauerstoffs viel kleiner sei als der Raum, der es enthält, weil ein Molecul Wasser, das wahrscheinlich voluminöser ist als ein Molecul Sauerstoff, durch die Poren dringen kann, in denen dieses enthalten gewesen war.

Indem ich mir von der Bildung der krystallisirten Zeolithe Rechenschaft zu geben suchte, die im Wasser unlöslich sind und doch Wasser enthalten, die sich ferner in Höhlungen ohne Ausgang mitten in Gesteinen vulkanischen Ursprungs finden, glaubte ich, dass ihre Bildung von der Anwesenheit des flüssigen Wassers unter dem Einflusse einer hohen Temperatur und eines starken Druckes herrühre. Nach dieser Ansicht suchte ich künstliche zu machen.

Zu diesem Zwecke liess ich in einem eisernen Cylinder von zwei Zoll im Durchmesser, in der Richtung seiner Achse, ein Loch von fünf Linien im Durchmesser bohren und die Oeffnung dadurch verstopfen, dass ein eiserner Zapfen bei Weissglühhitze in dieselbe geschweisst wurde. Auf der Seite liess ich eine kleine Oeffnung bohren, welche gross genug war, um Wasser und natürliche pulverisirte Zeolithe hineinbringen zu können. Darauf liess ich diese Oeffnung mit einer eisernen Niete verschliessen, die durch heftige Hammerschläge hineingetrieben wurde. Ich brachte den Cylinder in die Mitte eines Haufens glühender Kohlen und liess ihn so lange darin, bis sie verbrannt waren. Nachher liess ich den Cylinder zersägen, fand aber im Innern kein Wasser mehr. Diesen Versuch wiederholte ich fünfmal, wobei ich die Cylinder auf verschiedene Weise verschloss und verschiedene Cylinder anwendete. Die Resultate blieben aber immer die nämlichen. Ich bin nicht im Stande, zu sagen, ob die Cylinder unvollkommen verschlossen waren, oder ob das Wasser durch die Poren des Eisens entweichen konnte?

Folgender Versuch ist aber entscheidender:

Die Porcellanröhre, in der ich den Graphit geglüht hatte, war schwarz gefärbt, nicht blos auf ihrer innern glasirten Oberfläche, sondern auch im Bruch, obwohl nicht sehr tief. Die Mitte war vollkommen weiss, aber von da an wurde die graue Farbe immer dunkler bis zur Oberfläche der Glasur, welche fast schwarz war.

Die Glasur also und die Masse waren von der Kohle durchdrungen worden, und da zwischen der Kieselerde oder

Thonerde und der Kohle keine Verwandtschaft stattfindet, so kann nicht angenommen werden, dass die Uebertragung von Molecül zu Molecül durch eine Aufeinanderfolge von Verbindung und Zersetzung geschehen sei, wie es bei dem Eisen angenommen werden könnte.

Das einzige bekannte Beispiel fester Körper, welche auf einander zu wirken scheinen, oder gasförmiger Körper, die angeblich durch Cementation auf feste Körper wirken, kann nicht mehr angeführt werden, um gewisse natürliche Erscheinungen zu erklären, die man nicht hat vorgehen sehen, z. B. den Uebergang gewisser Kalksteine in Dolomit oder das Vorkommen gewisser Mineralien in Gesteinen, die in der Nähe von Gängen oder Porphyren liegen.

Fournet führt zur Unterstützung der darüber ausgesprochenen Meinungen folgenden Versuch an:

Beim Glühen einer Masse weisser Magnesia in einem aus eisenhaltiger Erde bestehenden Tiegel sieht man Eisenoxyd sich aus dem Thone desselben ausscheiden und bis zur Mitte der Magnesiamasse dringen, deren Weisse sie verändert.

Diess beweist blos, dass das Eisenoxyd flüchtig sei, nicht aber, dass Cementation in der mit diesem Worte verbundenen Bedeutung stattgefunden habe. Ich werde übrigens sogleich beweisen, dass die Eisenoxyde und mehrere andere Körper, welche man als nicht flüchtige betrachtet, doch bei einer hohen Temperatur Dämpfe entwickeln.

Da ich sehen wollte, welche Wirkung eine Mischung von gleichen Volumen Kohlensäure und Kohlenoxyd auf verschiedene Metalle und auf ihre Oxyde hätte, so erhitzte ich bei 30° W. Eisen, Kobalt, Nickel, Zinn und die Oxyde dieser Metalle.

Folgendes sind die von mir erhaltenen Resultate:

Das metallische Eisen wurde in Oxydoxydul verwandelt und sein Oxyd wurde auf Oxydoxydul reducirt.

Die andern Metalle erlitten keine Veränderung; blos das Zinn war mit einem dünnen Häutchen von Oxyd bedeckt.

Ihre Oxyde wurden völlig reducirt, selbst das Zinnoxyd.

Die Porcellanschalen, in welche ich die Metalle und ihre Oxyde gelegt hatte, waren in einer ziemlich grossen Entfernung von dem Berührungspuncte stark gefärbt. Ich führe die-

sen Versuch wegen des Resultates der Oxydation und Desoxydation an; denn für die Uebertragung liesse sich noch anführen, dass, da Berührung stattfand, die Färbung durch Cementation bewirkt worden sei. Ich will aber sogleich zwei Versuche anführen, gegen die sich durchaus nichts einwenden lässt.

Ich liess die Porcellanplatten, von denen die eine mit Kobaltoxyd, die andere mit Nickeloxyd, die dritte mit Eisenoxyd bedeckt waren, in das starke Feuer eines Porcellanofens bringen. Beim Herausnehmen aus dem Ofen fand ich das gefärbte Email gut geschmolzen. Ich stellte nachher gegenüber und in einer Entfernung von zwei oder drei Linien von jeder gefärbten Oberfläche eine andre weisse Porcellanplatte auf. Das Ganze wurde ins starke Feuer gebracht, und beim Herausnehmen sah ich, dass die weissen Platten gefärbt waren, die eine schwach von dem Eisenoxyde, die andre stark blau von dem Kobaltoxyde, und die dritte stark braun von dem metallischen Nickel oder seinem Oxyde*).

Die vorigen Versuche gestatten jetzt, was sowohl in den Hohöfen als in den Cementationskästen vorgeht, leicht zu erklären.

Es reicht hin, zu der von Leplay aufgestellten scharfsinnigen Theorie der Hohöfen noch hinzuzufügen, dass die Kohlung durch den Kohlendampf erfolge, der sich unter dem Einflusse eines schnellen Stromes Kohlenoxyd nothwendig in grösserer Menge erzeugen muss, als in verschlossenen Gefässen.

*) Ich sage, durch das Eine oder das Andere, weil ich mich überzeugt habe, dass die Mischung der Gase, welche in den Porcellanöfen entsteht, fast immer das Nickeloxyd reduciren kann. Einige Chemiker haben behauptet, das Nickel sei ein edles Metall, weil sie sein Oxyd blos durch Hitze reducirt haben, indem sie es in einem verschlossenen Gefässe in einem Porcellanofen erhitzten. Ich habe diesen Versuch wiederholt und wirklich gesehen, dass dieses Oxyd, in einen verschlossenen irdenen Tiegel gebracht, zu Metall reducirt werde, dass es aber nicht mehr der Fall ist, wenn es in fünf oder sechs verschlossene und in einander gesetzte Tiegel gebracht wird. Das Kobaltoxyd wird auch zuweilen reducirt, selbst als kieselsaures Salz, und dieses Metall erzeugt zuweilen grauschwarze Flecken, die man auf den blau gefärbten Porcellangefässen findet.

In den Cementationskästen erfolgt die Kohlung Anfangs durch den in der Kohle enthaltenen Kohlenwasserstoff, und sie wird durch den Kohlendampf vollendet. Man begreift nun:

1) Warum man sich der nicht geglühten Kohle, der thierischen Substanzen u. s. w. bedient, welche Kohlenwasserstoff oder Cyan entwickeln.

2) Warum die Kohle, die schon einmal gedient hat, weniger Wirksamkeit besitzt, jedoch immer noch kohlen kann.

3) Warum man endlich die Eisenstangen mitten in Kohlenstücken legt und nicht in Kohlenpulver, was doch vortheilhafter sein würde, wenn die Kohlung von der Berührung herrührte.

Es ist nicht schwieriger, die Entkohlung des Stahles durch die Berührung mit Eisenfeilspänen zu erklären. Es lässt sich nicht annehmen, dass das Eisen (als Stahl) vermittelst der Hitze die Kohle abgeben wird, die es absorbirt hatte, und zwar um sie an einen andern Theil Eisen abzutreten.

Diese Reaction ist nicht schwerer zu begreifen als die folgende:

Wird ein Thonerde- und Bleisilicat in einem irdenen Gefässe erhitzt, so wird das Bleioxyd allmählig verflüchtigt und von dem Gefässe aufgesaugt.

Diess wird fortdauern, bis sich das Gleichgewicht herstellt.

Nimmt man das innere Silicat weg und ersetzt es durch ein nicht bleihaltiges Silicat, so wird das Gefäss, unter der Gestalt von Dampf, einen Theil von dem Bleioxyd entwickeln, das es vorher aufgenommen hatte, und diess wird durch das innere Silicat absorbirt werden, bis sich das Gleichgewicht von Neuem herstellt. Diese Thatsache ist den Töpfern wohl bekannt, obgleich sie sich dieselbe nicht erklären können.

Der in ein irdenes Gefäss gebrachte Stahl wird um sich eine Atmosphäre von Kohlenstoff verbreiten, deren Anwesenheit den Stahl selbst verhindert, noch mehr Kohlenstoff zu entwikkeln; wenn aber das Gefäss, statt aus Erde, vielmehr aus einem Körper besteht, welcher zur Kohle Verwandtschaft hat, wie das Eisen, so wird die Atmosphäre absorbirt werden. Der Stahl wird eine neue Atmosphäre Kohlenstoff entwickeln, die von Neuem absorbirt wird, und so fort, bis das Gleichgewicht zwischen dem Eisen und Stahle hergestellt ist.

Ich hoffe, dass die von Leplay und mir aufgestellten Theorien einige Verbesserungen in der Praxis bewirken werden? Ich habe schon eine vortheilhafte Anwendung davon in einer grossen Hütte gemacht, und ob ich gleich nicht angeben kann, wie, so will ich einige analoge Fälle anführen, welche einige Beispiele der Art geben können, wie diese Ideen benutzt werden können.

In den Puddlingshütten wird das schon geschmiedete Eisen bis zum Weissglühen erhitzt, um es nachher zu strecken. Während dieses Glühens oxydirt sich ein grosser Theil des Eisens, der Verlust steigt bis auf 10 und 12 Procent. Ich sah eine Hütte, wo er sich bis auf 15 Procent belief. Wenn man nun aber weiss, dass die Kohle mit dem Eisen nicht in Berührung zu kommen braucht, um seine Oxydation zu verhindern, so könnte man es vielleicht in Kohlenoxyd erhitzen.

In einer Drahtzieherei gab ich den Rath, den Draht jedesmal in Trommeln von Gusseisen wieder zu glühen, auf deren Boden man ein wenig Kohle bringt, und man befindet sich wohl dabei.

In den Blechfabriken, besonders in denen, wo man Waaren bearbeitet, welche acht- oder zehnmal wieder geglüht und geschlagen werden müssen, wird das Eisenblech vor dem Verzinnen durch Oxydation gereinigt. Der Verlust beläuft sich alsdann auf 10 oder 12 Procent. Wird das wiederholte Glühen in verschlossenen Gefässen, die ein wenig Kohle enthalten, in gehörig eingerichteten Oefen vorgenommen, so würde man einerseits diesen Verlust vermeiden und andrerseits das ganze Brennmaterial ersparen, das zum Abbrennen erforderlich ist. Diess würde bedeutend sein, weil man eben so viel Kohle beim Abbrennen verbrennt als bei 8 oder 10 wiederholten Glühungen.

XLIII.

Ueber den Nutzen der erwärmten Luft bei Gebläsefeuern.

Von

L. Holtzmann,

Lehrer der Mathematik an der polyt. Schule zu Carlsruhe.

1) Es ist über die Erstaunen erregende Thatsache, dass man, zumal bei Eisenhohöfen, die Hälfte des sonst verbrauchten Brennmaterials und darüber erspare, wenn man den Wind heiss in den Ofen bläst, zuerst die Meinung aufgestellt worden, es rühre dieser günstige Erfolg von der Wärme her, welche die heisse Luft selbst dem Ofen zuführt. Dieser Erklärungsversuch wurde von Vielen verlassen, als man darauf aufmerksam wurde, wie gering die zugeführte Wärmemenge gegen die im Ofen erzeugte sei, was namentlich Pfort und Buff ausführten. Von diesen wurde der Erfolg der bessern Concentrirung der Wärme im Schmelzraum zugeschrieben. Andere Erklärungen sind theils nur als möglicherweise Grund habend angeführt, theils durch keine oder nur unbedeutende Gründe unterstützt.

Die Erklärung von Pfort und Buff entspricht zwar allerdings den Erscheinungen, wie sie sich bei den mit warmer Luft geführten Oefen zeigen, allein sie leistet, namentlich was die quantitativen Verhältnisse anlangt, nur sehr wenig, und es erscheint deshalb immer noch wünschenswerth, die Sache in ein helleres Licht gestellt zu sehen, um besonders den Einfluss der einzelnen hier einwirkenden Umstände besser beurtheilen zu können. Diess habe ich in Nachfolgendem versucht und glaube dabei das Resultat gefunden zu haben, dass zwar die von Pfort und Buff angegebene Ursache der fraglichen Erscheinung wesentlich zu dem günstigen Erfolge beitrage, dass aber dessen Hauptursache die durch die Luft zugeführte Wärme sei und dass der bedeutende Einfluss dieser letztern nur deshalb übersehen worden sei, weil man bei den hierauf bezüglichen Untersuchungen den Wärmeverlust im Ofen gänzlich unberücksichtigt gelassen hat.

2) Wie Pfort und Buff zeigten, concentrirt sich bei Anwendung von heisser Luft die Hitze mehr im Schmelzraume, weil das Entzünden in geringerer Entfernung von der Form

geschieht als bei kalt eingeblasener Luft, wo sich diese erst im Ofen erhitzen muss. Bei Eisenhohöfen, von denen ich hier zunächst reden will, obwohl bei andern Schmelzprocessen ähnliche Betrachtungen stattfinden können, wird man daher nun auch eine leichter erstarrende oder zähe werdende Schlacke erzeugen können als früher bei kalter Luft, weil in dem heisseren Gestelle und bei dem gleichmässigeren Gange des Ofens beides weniger zu befürchten ist als dort, wo die Schlacke, stets mit dem kalten Winde in Berührung, abgekühlt wird. Man kann daher bei heisser Luft den Zuschlag vermindern, einen reicheren Möller bilden. Um den Erfolg hiervon wenigstens einigermaassen beurtheilen zu können, will ich in Ermangelung anderer Daten annehmen, es sei gleichviel Wärme zur Schmelzung und Reduction desselben Gewichtes Möller erforderlich, wie gering auch in demselben die Menge Zuschlag sei; dann kann bei heisser Luft in demselben Verhältnisse mehr Eisen mit derselben Kohlenmenge erblasen werden als der Möller reicher wird. Diess beträgt wohl im höchsten Fall 0,2 des früheren Gehaltes und ist also lange nicht hinreichend, um die Erscheinungen, wie sie beobachtet wurden, zu erklären.

Einen grösseren Erzsatz scheint mir die bessere Concentrirung der Hitze im Gestelle nicht zu erklären, wenn man nicht die im Ofen vorhandene Wärme als vergrössert annimmt.

3) Von der im Gestelle durch das Verbrennen der Kohle erzeugten Hitze geht ein Theil durch verschiedene Umstände für die Schmelzung und Reduction verloren. Der übrige Theil dient zur Schmelzung und ihm ist der Erzsatz proportional; wird die Wärmemenge im Ofen durch heiss eingeblasene Luft vermehrt, ohne dass dabei jener Verlust an Wärme sich vergrössert, so wird der Erzsatz und folglich das Ausbringen auf dieselbe Menge Kohle im Verhältnisse der so vermehrten Wärmemenge vergrössert werden können.

Ich will zuerst versuchen, die Quellen und die Grösse jenes Verlustes zu bestimmen.

4) Um den Wärmeverlust bei einem Schachtofen zu bestimmen, muss ich zuerst kurz angeben, wie ich mir das Verhalten der Kohle zur Luft im Ofen denke. In der grossen Hitze des Gestelles findet eine vollständige Verbrennung der

Kohle zu Kohlensäure statt, die heisse Kohlensäure steigt durch die glühenden Kohlen im Schachte empor, nimmt Kohle auf und verwandelt sich in Kohlenoxydgas, welches durch die Gicht heraustritt und in der zutretenden Luft verbrennt. 1 Pfd. Kohle verbrennt in 11,46 Pfd. Luft zu 12,46 Pfd. Kohlensäure mit Stickstoff gemengt, diese nehmen ein weiteres Pfd. Kohle auf, woraus sich ein Gemenge von 13,46 Pfd. Kohlenoxyd und Stickstoff bildet, das durch die Gicht entweicht. Von zwei Pfund Kohlen dient demnach nur eins zur Verbrennung, oder wenn 1 Pfd. Kohle aufgewendet wird, so geht von der Wärme, welche hiermit erzeugt werden könnte, 0,5 für den Schmelzprocess verloren.

Bei dieser Bildung von Kohlenoxydgas scheint mir überdiess ein weiterer Wärmeverlust stattzufinden. Es wird dabei feste Kohle in den gasförmigen Zustand gebracht und dabei werden die beiden Gase nicht wieder verdichtet. Soll die nur noch schwache Verwandtschaft der Kohle zu dem schon gebundenen Sauerstoff der Kohlensäure die Wärmebindung bei dieser Aenderung des Aggregationszustandes und dieser Dilatation wohl vollständig aufheben können? Ich bezweifle diess sehr und erinnere an die bekannten kaltmachenden Mischungen, namentlich an die Auflösung des Glaubersalzes in verdünnter Schwefelsäure.

Bei der Ungewissheit, welche über diesen Punct herrscht, will ich diesen Umstand übergehen.

Für den Schmelzprocess ist ferner die Wärme gänzlich verloren, welche die heisse Luft, die oben durch die Gicht entweicht, mit sich fortnimmt. Die Temperatur, welche diese Luft vor ihrer Entzündung oben auf der Gicht hat, kann im Mittel zu 200° C. angenommen werden. Von 1 Pfd. aufgewendeter Kohle ist ½ Pfd. verbrannt, wovon $\frac{13{,}46}{2} = 6{,}73$ Pfd. Luft aus der Gicht treten. Diese enthalten

$$\frac{6{,}73 \cdot 200}{4} = 336$$ Wärmeeinheiten, wenn man die Wärmecapacität der Luftarten gleich ¼ von der des Wassers annimmt, was für unsere Zwecke genau genug ist, und wenn als Wärmeeinheit die Menge Wärme genommen wird, welche 1 Pfd. Wasser um 1° C. erhitzt.

Die Wärmemenge, welche 1 Pfd. Kohle erzeugen kann, beträgt 7050 und dieser Wärmeverlust beträgt daher $\frac{336}{7050}$ = 0,05 von aller, die hätte erzeugt werden können.

Der Ofen strahlt endlich Wärme aus, die ihn umgebende Luft und die Luft in den Zügen der Rauhmauer und dem Grundbau erwärmt sich und wechselt dabei fortwährend, und diess ist eine vierte Quelle des Wärmeverlustes, deren Einfluss aber nicht bestimmt angegeben werden kann.

Aus allem diesem geht hervor, dass von der Wärme, welche mit den verbrauchten Kohlen — abgesehen von denen, die zur Reduction und Kohlung des Eisens dienen und deren Menge ich hier unbestimmt lasse, weil sie mit der Menge des ausgebrachten Eisens zunimmt — hätte erzeugt werden können, wenigstens 0,6, wohl aber 0,8 und darüber für den Schmelzprocess verloren gehen.

Da dieses Resultat vielen Hüttenmännern unglaublich vorkommen mag, nach den vielen Bemühungen, welche auf den Hohofenprocess und Kohlenersparniss dabei verwendet wurden, so will ich die Sache noch von einer andern Seite betrachten.

Mehrere Schmelzprocesse werden sowohl in Schachtöfen als in Flammöfen betrieben, und meistens gewähren die letztern in Bezug auf Brennmaterialersparniss Vortheile gegen die erstern oder stehen ihnen darin wenigstens nicht nach; so ist es namentlich bei dem Eisenumschmelzen. Beim Cupolofen rechnet man auf 1 Centner ausgebrachtes Roheisen 40 Pfd. Coaks, beim Umschmelzen im Flammofen auf 1 Ctnr. Roheisen etwa 50 Pfd. Steinkohlen, die an Heizfähigkeit jenen 40 Pfd. Coaks ungefähr gleich kommen. Der Wärmeverlust bei Schachtöfen kann also nicht geringer sein als bei Flammöfen.

Bei diesen Flammöfen zieht die Luft so heiss in die Esse, dass deren unterster Theil, von den feuerfestesten Steinen aufgeführt, dennoch häufiger Reparaturen des Abschmelzens wegen bedarf.

Die Temperatur, mit der die Luft durch den Fuchs in die Esse tritt, wird immer der des schmelzenden Kupfers oder der einer starken Rothglühhitze gleichgesetzt werden können. Den Schmelzpunct des Kupfers schätzt man aber gewöhnlich auf etwa 2000° C. Dann führt die Luft, welche zur Ver-

brennung von 1 Pfd. Steinkohlen gedient hat — 10,26 Pfd. nach der Verbrennung —

$$\frac{10{,}26 \cdot 2000}{4} = 5130 \text{ Wärmeeinheiten}$$

mit sich fort. Die erzeugte Wärme beträgt aber etwa 6000 Wärmeeinheiten und der Wärmeverlust somit $\frac{5130}{6000} = 0{,}85$ aller erzeugten, was noch mehr ist, als ich oben für den Verlust in den Hohöfen annahm *).

6) Nachdem auf diese Art festgestellt ist, dass der Wärmeverlust in den Schachtöfen jedenfalls sehr gross ist und wohl 0,8 und darüber von der Wärme beträgt, die man mit dem zur Erhitzung verbrauchten Brennmaterial hätte erhalten können, will ich den Einfluss zeigen, den die Wärme, welche die heisse Luft dem Ofen mitbringt, auf die Grösse des Ausbringens bei gleichem Kohlenaufwand hat.

Ich nehme an, es werde bei heisser Luft mit 1 Pfd. Kohle n mal mehr Möller verschmolzen und also bei gleichbleibendem Möller n mal mehr Eisen ausgebracht als bei kalter; die Temperatur der heissen Luft sei t° C., während ich die der kalten der Kürze wegen = 0° setze. Der Wärmeverlust sei p mal alle Wärme, die hätte erzeugt werden können. Da dieser Verlust von der Menge der verbrauchten Kohle und der Zeit, in der diess geschieht, abhängt, so ist p für kalte und heisse Luft gleich gross, wenn bei letzterer in derselben Zeit eben so viel verbrannt wird als bei der ersten.

Die Wärme, welche auf die Reducirung und Schmelzung verwendet wird, ist von 1 Pfd. verbrauchter Kohle

*) Aus dem Gesagten geht nun auch hervor, worauf man sein Augenmerk richten müsse, wenn man einen Schmelzprocess mit geringerem Aufwand an Brennmaterial einrichten will. Die Luft, welche zur Verbrennung gedient hat, darf nicht weiter mit Kohle in Berührung kommen, weil sie sonst ein gleiches Gewicht Kohle wie das verbrannte aufnehmen würde, die geradezu für die Erhitzung verloren wäre; aber man darf auch nicht, wie bei den Frischfeuern oder den Flammöfen die Luft mit sehr hoher Temperatur unbenutzt abziehen lassen. Bei der ungeheuern Menge Kohlen, welche jährlich unbenutzt auf die angegebene Art verbraucht werden, wäre es wohl der Mühe werth, dass praktische Hüttenmänner diese Zeilen berücksichtigten.

bei kalter Luft gleich $7050\ (1-p)$

„ heisser „ „ $7050\ (1-p) + \frac{11{,}46\ .\ t}{2\ .\ 4.}$

Also

$$n = \frac{7050\ (1-p) + \frac{11{,}46\ t}{8}}{7050\ (1-p)} = 1 + \frac{11{,}46\ t}{8\ .\ 7050\ (1-p)}$$

Ist z. B. die Temperatur der Luft 300° C., so wird

für $p = 0{,}6$; $n = 1{,}15$
„ $p = 0{,}7$; $n = 1{,}21$
„ $p = 0{,}8$; $n = 1{,}31$
„ $p = 0{,}9$; $n = 1{,}62$
„ $p = 0{,}95$; $n = 2{,}2$

bei 400° Temperatur dagegen

für $p = 0{,}6$; $n = 1{,}20$
„ $p = 0{,}7$; $n = 1{,}27$
„ $p = 0{,}8$; $n = 1{,}41$
„ $p = 0{,}9$; $n = 1{,}81$
„ $p = 0{,}95$; $n = 2{,}6$

etc.

Tritt nun hierzu noch die in Nr. 2 berührte Möglichkeit, den Möller reicher zusammenzusetzen, so erhält man, wenn die Gehalte des Möllers nach einander durch 1 ; 1,1 ; 1,2 ausgedrückt sind, bei $t = 400°$ und $p = 0{,}8$, die Menge des mit derselben Menge Kohle erblasenen Eisens

1,41 ; 1,55 ; 1,69

und für $t = 400°$ und $p = 0{,}9$

1,81 ; 1,99 ; 2,17.

Aus diesen Zahlen sieht man deutlich, wie schnell das Ausbringen bei gleichem Kohlenverbrauch nach den angegebenen Sätzen wächst, wenn die Temperatur der Luft eine höhere wird, und wie die gewonnenen Resultate mit denen der Erfahrung übereinstimmen, wenn man p zwischen 0,8 und 0,9 nimmt.

7) Durch die Erwärmung der Luft in langen Röhren werden die Elasticität derselben und die Widerstände der Bewegung sehr bedeutend vermehrt; man bedarf deshalb zur Hervorbringung derselben Windmenge eine bedeutend grössere bewegende Kraft als vorher, wenn man diesen mit derselben

Geschwindigkeit in den Ofen strömen lassen will wie diess früher geschah, und da diese häufig nicht zu erlangen ist, so geht meist bei warmer Luft die Verbrennung langsamer vor sich als bei kalter.

Um den Erfolg hiervon zu übersehen, erfordere 1 Pfund Kohle bei heisser Luft m mal so viel Zeit als bei kalter; dann wird bei heisser Luft der Wärmeverlust, welcher der Zeit proportional ist, also der von der Ausstrahlung der Wärme herrührende, für 1 Pfd. verbrauchter Kohle m mal so gross sein als bei kalter. Dieser Verlust kann etwa $\frac{1}{10}$ aller Wärme sein; und ist dann der gesammte Wärmeverlust $(p + 0{,}1)$ von aller Wärme, so hat man für den Verbrauch von 1 Pfd. Kohle die nutzbringende Wärmemenge

bei kalter Luft $= 7050\ (1 - p - 0{,}1)$

„ heisser „ $= 7050\ (1 - p - 0{,}1 \cdot m) + \frac{11{,}46\ t}{8.}$

Als o

$$n = \frac{7050\ (1 - p - 0{,}1 \cdot m)\ p + \frac{11{,}46\ t}{8}}{7050\ (1 - p - 0{,}1)}$$

$$= 1 + \frac{11{,}46\ t}{8 \cdot 7050\ (1 - p - 0{,}1)} - \frac{0{,}1(m-1)}{1-(p+0{,}1).}$$

Hiernach ist z. B. für $t = 400^{o}$ und $p + 0{,}1 = 0{,}8$

für $m = 1$; $n = 1{,}41$

„ $m = 1{,}2$; $n = 1{,}31$

„ $m = 1{,}4$; $n = 1{,}21$

etc.

Man sieht hieraus, wie durch das langsamere Blasen bei heisser Luft die Vortheile, welche diese gewährt, abnehmen, was sogar so weit gehen kann, dass die heisse Luft nicht nur keine Vortheile, sondern sogar Nachtheile bringt, wie diess auf einigen Hütten geschehen ist. Ist z. B. die Temperatur der Luft nur 200° C., der Wärmeverlust im Ganzen 0,9 und der besondere der Zeit proportionale z. B. 0,2, so hat man

für $m = 1$; $n = 1{,}4$

„ $m = 1{,}2$; $n = 1{,}0$

„ $m = 1{,}3$; $n = 0{,}8$,

also im letzten Falle bedeutenden Nachtheil von der warmen

Luft. Aus diesem Grunde nimmt man auf den Hütten weitere Düsen und lässt die Pressung des Windes geringer werden, um nur mit der disponibeln Kraft so viel möglich dieselbe Menge Luft in den Ofen zu bringen und also den Verbrennungsprocess so schnell zu erhalten als er früher war.

XLIV.

Ueber die Passivität des Wismuths.

Von

C. F. Schönbein.

(Aus der Bibliothèque universelle de Genève, nouvelle série, dritter Jahrgang, Nr. 25, Januar 1838, S. 160.)

Eine Arbeit des Dr. Andrews (s. dieses Journal Bd. 12. 315) bewog mich, einige Versuche anzustellen, um die Wirkung der Salpetersäure auf Wismuth mit der derselben Säure auf Eisen zu vergleichen.

Zuerst muss ich die Bemerkung machen, dass die salpetrige Salpetersäure (acide nitreux) das Wismuth nicht angreift und dass dieses Metall, nachdem es einige Augenblicke in dieser Säure gelegen hat, in Salpetersäure von 1,4 gebracht werden kann, ohne merklich angegriffen zu werden. Selbst rauchende Salpetersäure von 1,5 wirkt nicht merklich auf das Wismuth; sie ist aber nicht im Stande, dieses Metall gegen die Wirkung einer schwächern Säure zu schützen, während Eisen, mit einer Schicht einer von diesen beiden Säuren bedeckt, sich selbst in einer Säure von 1,3 nicht oxydirt. Es ist sehr wahr, dass die Wirkung der Salpetersäure von 1,4 auf Wismuth aufgehalten werden kann, wenn man dieses Metall in genaue Berührung mit Platin bringt; die passivirende*) Wirkung dieser letzten Substanz auf Wismuth dauert nur einen Augenblick, auf welche Weise auch die beiden Metalle in die Säure gebracht werden. Nach dem Eintauchen findet immer einige Minuten lang eine heftige Wirkung statt, und es

*) Man erlaube mir diesen Ausdruck, den ich, weder im Französischen noch im Deutschen, durch einen gleichbedeutenden ersetzen könnte.

vergeht oft eine Minute und mehr, ehe die Entwickelung des Salpetergases ganz aufhört. In Betreff des Eisens habe ich in vorhergehenden Abhandlungen dargethan, dass es sich unter den nämlichen Umständen verschieden verhält. Wird dieses Metall voltaisch mit Platin verbunden und das letztere wird zuerst in die Säure getaucht, so wird das Eisen fast in dem Augenblicke passiv, wo es in die Säure gebracht wird. In diesem Falle findet niemals eine heftige Wirkung statt. Nun findet aber, ungeachtet der verschiedenen Art, wie sich Eisen und Wismuth gegen Salpetersäure verhalten, zwischen den beiden Metallen eine solche Analogie statt, dass man in Versuchung kommt, die Passivität des Eisens und Wismuthes der nämlichen Ursache zuzuschreiben. Jedoch scheint diese Ansicht mit den Thatsachen in Widerspruch zu stehen, die ich sogleich erwähnen will.

Wenn die Entwicklung des Salpetergases bei dem Wismuth aufgehört hat, so scheint die ganze Wirkung zwischen dem Metalle und der Säure aufgehalten zu werden, denn in diesem Falle bekommt Wismuth seinen gewöhnlichen Metallglanz wieder. Das ist indessen nicht der Fall. Das Wismuth ist nur dem Anscheine nach unthätig und seine Passivität besteht nur in der Schwächung der natürlichen Verwandtschaft des Metalles zu dem Sauerstoffe der Säure. Folgende Thatsachen beweisen die Fortdauer der chemischen Wirkung unter diesen Umständen: 1) Wird ein Stück passives Wismuth (in der Säure liegend) mit einem der Enden des Galvanometerdrahtes in Verbindung gebracht, so wird die Nadel so oft afficirt, als das andre Ende des Drahtes in die Säure getaucht wird. Die Richtung von der Abweichung der Nadel zeigt einen Strom an, der von dem Wismuthe nach dem freien Ende des Drahtes geht. 2) Nach meinen Versuchen wird das passive Eisen immer activ, wenn es mit irgend einem Metalle berührt wird, das in chemischer Thätigkeit ist. Daher kann ein passiver Eisendrath nicht in Verbindung mit Wismuth gebracht werden, ohne selbst activ zu werden. 3) Das passive Wismuth wird beim Eintauchen in Salpetersäure allmählig mit einer Schicht von einer grün gefärbten Flüssigkeit umgeben, d. h. bewirkt die Bildung salpetriger Salpetersäure, und zugleich findet sich in der Salpetersäure salpetersaures Wismuth. Diese

Thatsachen setzen es ausser Zweifel, dass die chemische Wirkung des Metalles und der Säure auf einander fortdaure. Es findet demnach in dieser Beziehung ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Wismuth und dem Eisen statt; denn wenn dass letztere einmal passiv geworden ist, auf welche Weise diess auch bewirkt worden sei, so übt es auf die Säure keine Wirkung mehr aus, seine Passivität ist so zu sagen absolut.

In meinem kleinen Werke über die Passivität des Eisens so wie in den Annalen von Poggendorff und in dem Philosophical Magazine habe ich gezeigt, dass unter allen Substanzen, welche die Eigenschaft haben, das Eisen gegen die Wirkung des Sauerstoffes zu schützen, das Bleisuperoxyd sie im höchsten Grade besitzt. Wird ein mit einer dünnen Schicht von Bleisuperoxyd bedeckter Eisendrath selbst in sehr verdünnte Säure oder in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer getaucht, so findet keine chemische Wirkung statt, d. h. es entwickelt sich in dem einen Falle kein Gas, noch entsteht im andern ein Kupferniederschlag. Nun wird aber das Wismuth, wenn es voltaisch mit Bleisuperoxyd verbunden ist und auf irgend eine Weise in Salpetersäure getaucht wird, immer angegriffen; was auch geschieht, wenn dieses Metall ganz allein in die nämliche Flüssigkeit gebracht wird.

Aber die Thatsache, welche mir auf das überzeugendste darzuthun scheint, dass die Passivität des Wismuthes nicht der nämlichen Ursache wie diejenige zugeschrieben werden darf, durch welche die chemische Indifferenz des Eisens erzeugt wird, ist folgende: Die elektrochemischen Untersuchungen, mit denen ich mich in der letzten Zeit beschäftigte, leiteten mich auf das wichtige Resultat, dass das Eisen, wenn es als positiver Pol einer Säule wirkt, unter gewissen Umständen passiv wird, nicht allein in Rücksicht auf den Sauerstoff der Salpetersäure, sondern auch in Rücksicht auf den Sauerstoff, der sich aus irgend einer Verbindung vermittelst der zersetzenden Kraft des Stromes entwickelt. Mit andern Worten, ich habe gezeigt, dass die unmittelbare Ursache der Passivität des Eisens in Absicht auf den Sauerstoff ein Strom ist, welcher dieses Metall in einer gewissen Richtung durchläuft. Nun scheint es aber, dass, wenn die chemische Indifferenz des Wismuthes, von der jetzt die Rede ist, die Wirkung eines ähnlichen

Stromes wäre, dieses Metall, wenn es als positiver Pol wirkt, in Absicht auf die Salpetersäure auch passiv werden müsste. Dem ist aber nicht so; das Wismuth wird vielmehr unter den angegebenen Umständen stark angegriffen. Aus diesen Thatsachen kann nun nichts Anderes geschlossen werden, als dass die passivirende Wirkung des Platins auf Wismuth nicht durch einen Strom bestimmt wird, d. h. dass diese Wirkung von einer noch unbekannten Ursache abhängt. In der folgenden Abhandlung wird von einigen andern Fällen der Passivität die Rede sein, die, wie es mir scheint, nicht mehr als Wirkungen eines Stromes betrachtet werden können.

Ehe ich diese Bemerkungen schliesse, muss ich noch ein Wort über einige Phänomene in Bezug auf den passiven Zustand des Wismuthes sagen, da sie wegen ihres räthselhaften Charakters alle Beachtung verdienen. Wird mit einem starken Platindraht ein Stück in Salpetersäure von 1,4 getauchtes passives Wismuth ziemlich stark berührt, so bedeckt sich gleich nach Entfernung des Platins das Wismuth mit einer schwärzlichen Schicht. Indessen verschwindet in kurzer Zeit diese Hülle von selbst und das Wismuth nimmt seinen vorigen Metallglanz wieder an. Durch dieses Mittel lässt sich diese Veränderung des Zustandes auf der Oberfläche des Metalles so vielmal bewirken als man will. Ich kenne die chemische Natur der schwarzen Substanz noch nicht genau, aber das weiss ich wohl, dass sie immer erzeugt wird, wenn die Wirkung der Salpetersäure auf das Wismuth aus irgend einer Ursache stärker wird. Nun ist es aber, da das Platin die schwärzliche Schicht von dem Wismuth zum Verschwinden bringt, sobald die Berührung zwischen den Metallen hergestellt wird, oder, was auf dasselbe hinausläuft, da das Platin durch seine Berührung mit dem Wismuth die Wirkung der Säure auf dieses letztere Metall schwächt, schwer zu begreifen, wie die schwarze Schicht unter den weiter oben erwähnten Umständen erzeugt werden kann.

Ich gebe noch eine andere Thatsache, die auch noch auf keine befriedigende Weise erklärt worden ist. Wird, wie in dem vorhergehenden Falle, ein Platindraht mit einem Stück in Salpetersäure getauchtem passivem Wismuth in genaue Berührung gebracht, so entwickelt sich an dem Drahte ein Gas, so-

bald die beiden Metalle in Berührung erhalten werden. Die Theorie kann nicht leicht eine Antwort auf die Frage geben, was diess für ein Gas sei, denn ihr zufolge kann sich unter den angegebenen Umständen kein Gas entwickeln. Ohne Zweifel hat sich das in Rede stehende Gas unter dem Einflusse des Stromes entwickelt, der vom Wismuth zum Platin geht. So viel ist fast gewiss, dass weder die Salpetersäure noch die salpetrige Säure elektrolytische Verbindungen sind. Die einzige Substanz also, die unter den angegebenen Umständen fähig ist, durch die Gewalt des Stromes sich zersetzen zu lassen, ist das mit der Salpetersäure verbundene Wasser. Der Wasserstoff aber, welcher bei der Zersetzung des Wassers entsteht, kann sich nicht an dem negativen Platin entwickeln, weil er sich mit einem Theile von dem Sauerstoffe der Salpetersäure verbindet, wobei es die letztere zu salpetriger Säure reducirt, die sich in der Flüssigkeit auflöst. Es ist eine den Elektrochemikern sehr bekannte Thatsache, dass auf der negativen Seite sich auch nicht das geringste Gas entwickelt, wenn die zwischen die beiden Pole einer Säule gebrachte Salpetersäure etwas stark ist.

XLV.

Bemerkungen über Hartley's Verfahren, das Eisen gegen die chemische Wirkung des Seewassers zu schützen.

Von

C. F. Schönbein.

(Aus der Bibliothèque universelle de Genève, nouvelle série, No. 25. Januar 1838. S. 164.)

Hartley hat zufolge der über die naturforschende Gesellschaft in Liverpool gemachten Mittheilungen die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass das Eisen gegen die chemische Wirkung des Seewassers durch eine voltaische Verbindung mit dem Messing geschützt werde. Diese Thatsache würde, wie schon Faraday zu Liverpool bemerkte, mit den bisher angenommenen elektrochemischen Gesetzen in Widerspruch zu

stehen scheinen; denn nach diesen Gesetzen sollte die chemische Wirkung des Seewassers auf das Eisen unter den angegebenen Umständen anstatt aufzuhören vielmehr zunehmen, weil das Eisen in Bezug auf das Messing positiv ist. Obgleich die von Hartley mitgetheilte Beobachtung ganz in die Reihe derjenigen zu gehören scheint, die ich kürzlich über das Eisen gemacht habe, und sie vielleicht nur die Bestätigung eines allgemeinen Gesetzes ist, dessen Richtigkeit ich durch viele Versuche erwiesen habe, dass nämlich das Eisen sich gegen den Sauerstoff wie ein edles Metall verhält, wenn es der Anode eines Stromes ist *). Ich muss jedoch bemerken, dass das von dem englischen Naturforscher erhaltene Resultat in directem Widerspruche mit den Versuchen steht, die ich in mehreren Journalen bekannt gemacht habe, und unter andern in dem Octoberhefte der Bibliothèque universelle. Ich bewies dort 1) dass das Eisen sich nicht passiv verhält wie ein Anode in Absicht auf den durch den Strom entwickelten Sauerstoff, ausser in wässerigen Auflösungen, welche einzig und allein oxygenirte Verbindungen enthalten, wie z. B. die Sauerstoffsäuren, Oxyde und Salze; 2) dass der Zustand der chemischen Indifferenz des Eisens nur in Absicht auf den Sauerstoff erhalten werden kann; 3) dass endlich dieses Metall sich auf normale Weise verhält, wenn man es als Anode in die wässerigen Auflösungen der Wasserstoffsäuren, der Chlorüre, der Bromüre, der Jodüre, der Fluorüre und der Sulfüre, kurz in Auflösungen von Verbindungen eintaucht, deren negatives Element eine grosse Verwandtschaft zum Eisen hat. Da in diesen Fällen der Sauerstoff aus der elektrochemischen Zersetzung des Wassers entspringt, so verbindet er sich mit dem Eisen auf dieselbe Weise wie das Chlor oder das Jod u. s. w., die sich unter den nämlichen Umständen entwickeln. Da nun aber die Substanzen, welche in dem Seewasser aufgelöst sind, meistentheils Elektrolyte sind, die nicht den Sauerstoff als Bestandtheil enthalten, so ist es nach den weiter oben angeführten Thatsachen nicht möglich, dass das Eisen als Anode in Beziehung auf das Seewasser chemisch indifferent sei; im Ge-

*) D. h. der positive Pol oder der Leiter, durch welchen der Strom in die Flüssigkeit gelangt.

gentheil, dieses Metall muss sich mit dem Sauerstoff, dem Chlor u. s. w., die sich durch den Strom entwickelt haben, verbinden.

Ich konnte vermittelst einer geringen Menge Seewasser, die von Genua mitgebracht wurde, einige directe Versuche über die Veränderung anstellen, welche das Eisen in Berührung mit dieser Flüssigkeit erleidet, und die erhaltenen Resultate bewiesen völlig die Richtigkeit der aus meinen vorhergehenden Versuchen gezogenen Schlüsse. Ich brachte in das Seewasser einen Eisendraht, dessen eines Ende mit dem positiven Pole einer Säule in Verbindung stand, indem ich dadurch den voltaischen Kreis schloss. In diesem Zustande entwickelte sich weder eine Spur von Sauerstoff noch von einem andern Gase an dem Eisendrahte, und nachdem das Eisen kurze Zeit dem Einflusse des Stromes unterworfen worden war, wurde es merklich angegriffen und von einer Menge grünlicher Flekken umgeben, die an der Luft eine ochergelbe Farbe annahmen. Ich erhielt dieselben Resultate, als ich eine wässerige Auflösung von Chlornatrium statt des Meerwassers anwandte. Alle diese Thatsachen lassen also Hartley's Beobachtung als doppelt anomal betrachten, d. h. anomal in Beziehung auf die allgemeinen elektrochemischen Gesetze, nachher in Beziehung auf meine besondern Versuche.

Aber die von dem englischen Gelehrten beobachtete Erscheinung schien mir noch in einer andern Beziehung sehr räthselhaft. Da die blosse Berührung zwischen dem Eisen und dem Messing diese Metalle nicht in entgegengesetzte elektrische Zustände versetzt und da dieses nur vermittelst einer chemischen Wirkung stattfindet, so kann man bei dem in Rede stehenden Paare fragen, wie das Eisen das positive Element sein kann, wenn das Meerwasser keine chemische Wirkung auf dieses Metall ausübt und wenn es, wie Hartley behauptet, unangegriffen bleibt. Bei dem weiter oben erwähnten Falle ist es unmöglich, die chemische Indifferenz des Eisens der Wirkung eines Stromes beizulegen, weil die Indifferenz jede Vorstellung von Strom ausschliesst. Wenn aber Hartley's Beobachtung sich als richtig erwiese, woran ich mir jedoch zu zweifeln erlaube, so liessen sich aus einem Phänomen, wie diesem, nach meiner Ansicht keine andern Folgerungen ziehen als dass

die Passivität des Eisens in Absicht auf das Meerwasser aus einer noch unbekannten Ursache entsteht und von einem voltaischen Strome ganz unabhängig ist. In der vorhergehenden Abhandlung über die Passivität des Wismuths habe ich mehrere Thatsachen angeführt, bei denen es wahrscheinlich ist, dass die chemische Indifferenz dieses Metalles eben so wenig die Wirkung eines Stromes ist. Es scheint mir auch, dass die Nichtoxydabilität des Zinkes, das jetzt in Frankreich zubereitet wird und das in diesem Augenblicke die Aufmerksamkeit der Chemiker dieses Landes erregt, eine Thatsache ist, die mit den bekannten chemischen Gesetzen in Widerspruch steht, die aber auch nicht aus einer elektrischen Ursache erklärt werden kann. Nach dem, was ich von der chemischen Zusammensetzung des nicht oxydirbaren Zinkes weiss, enthält es eine kleine Menge eines oder mehrerer Metalle, welche weniger oxydirbar sind als das Zink selbst. Wird also diese Legirung in verdünnte Schwefelsäure gebracht, so müsste der Theorie zufolge das Zink, da es oxydirbarer als das andere Metall der Legirung ist, in Beziehung auf dieses positiv sein und deshalb leichter als das reine Zink angegriffen werden. Aber angenommen, dass der gewöhnlichen Annahme entgegen die Verwandtschaft des Zinkes zum Sauerstoffe deswegen aufhöre, weil dieses Metall das positive Element eines Paares wird, so begreift man leicht, dass diess keineswegs die Nichtoxydabilität des Zinkes erklären würde; denn, damit dieses Metall in den positiv-elektrischen Zustand übergehe, ist es nöthig, dass es chemisch angegriffen, dass es oxydirt werde, und weil diess nicht stattfindet, so folgt, wie ich schon weiter oben bemerkt habe, dass das Zink nicht durch elektrische Mittel gegen die chemische Wirkung des Sauerstoffes oder der Säuren geschützt werde.

Es lässt sich auch mit dem nicht oxydirbaren Zinke das Eisen vergleichen, welches eine kleine Menge Platin enthält. Eine Legirung von 99 Theilen weichem Eisen und einem Theile Platin wird von gewöhnlicher Salpetersäure, selbst bei einer dem Siedepuncte der Säure nahen Temperatur, nicht angegriffen. Indessen müsste man durch die Wirkung ganz bekannter Ursachen unter den gegebenen Umständen ein ganz entgegen-

gesetztes Resultat erhalten. Es würde, wie man sieht, von der grössten Wichtigkeit für die chemische Theorie sein, die wahre Ursache der in Rede stehenden anomalen Phänomene zu wissen und besonders durch die genauesten Versuche zu entdecken, ob die räthselhaften Modificationen der Verwandtschaft mehrerer Metalle zum Sauerstoffe von elektrischen Strömen völlig unabhängig sind; denn, wenn wir genöthigt wären, einzuräumen, dass die Elektricität keine Rolle bei diesen Phänomenen spiele, so müsste, um sie zu erklären, das Dasein eines besondern Agens angenommen werden, das chemische Wirkungen eben so wohl wie die Hitze, Verwandtschaft und Elektricität hervorbrächte.

Es wird in unsern Tagen viel von einer Contactwirkung, von einer katalytischen Kraft gesprochen, die man schon eine wichtige Rolle in der Chemie spielen liess. Es wird mir daher erlaubt sein, den Gedanken auszusprechen, dass die anomalen chemischen Erscheinungen, womit wir uns beschäftigen, vielleicht auch Folgen einer ähnlichen Contactwirkung sind. So gut man jetzt der Schwefelsäure die Eigenschaft beilegt, blos durch ihre Gegenwart den Alkohol in Wasser und Aether zu zersetzen, und vielen Substanzen die Kraft, auf dieselbe Weise oxygenirtes Wasser in Sauerstoff und in Wasser zu zersetzen, eben so gut wäre es möglich, dass das Platin, das Messing u. s. w. unter einigen Umständen die Eigenschaft besässen, blos durch ihre Gegenwart die Verwandtschaft des Wismuthes, des Eisens u. s. w. zu gewissen Substanzen zu schwächen, zu vernichten oder selbst zu erhöhen. Obgleich nicht geläugnet werden kann, dass die Hypothese einer Contactwirkung durchaus nicht die weiter oben angeführten Thatsachen erklärt, und sie nur, um die Wahrheit zu sagen, eine Maske ist, unter der wir unsere Unwissenheit über die Ursache vieler Phänomene verbergen, so hat doch die in Rede stehende Hypothese den Vortheil, dass sie auf eine nicht unangemessene Weise die Verhältnisse einiger Körper unter einander anzeigt, die sich aus den Principien der jetzigen chemischen Theorien nicht erklären lassen. Was aber auch immer in den weiter oben angegebenen Fällen die wahre Ursache der chemischen Indifferenz des Eisens, Wismuthes und Zinkes sein

mag, so ist es gewiss, dass die Entdeckung dieser Ursache eine merkliche Erweiterung unserer jetzigen theoretischen Kenntnisse herbeiführen werde. Daher ist es zu wünschen, dass sich eine grosse Anzahl Chemiker mit der Lösung dieses Problemes beschäftigen mögen. Unter andern ist es ein Mittel, das, wenn es angewendet wird, gewiss zu Resultaten führt, vermittelst deren später die Phänomene der Passivität erklärt werden könnten. Es mögen Versuche mit binären Legirungen aller Art angestellt werden, um mit Genauigkeit die Art chemischen Einflusses zu entdecken, den die Metalle auf einander ausüben. Versuche dieser Art haben uns gezeigt, dass solche Untersuchungen durchaus nicht überflüssig sind. Die wenigen Arbeiten, die schon in dieser Richtung unternommen wurden, sind durch die Entdeckung von Thatsachen belohnt worden, welche die jetzt angenommene elektrochemische Theorie nicht hätte voraussehen können, weil sie in Widerspruch mit ihr selbst stehen.

XLVI.

Chemische Untersuchung des Soolenwassers der Saline Friedrichshall im Herzogthum Sachsen-Meiningen.

Von

H. Ch. Creuzburg,

der Zeit Vorsteher des techn.-chem. Auskunftsbureaus zu Dreissigacker bei Meiningen.

Einleitende Bemerkungen.

1. Oertliche Lage.

Die Saline Friedrichshall befindet sich in einem schönen, fruchtbaren, von dem Flüsschen Greck bespülten Thalgrunde des Landgerichts Heldburg in dem nunmehr dem Herzogthum Sachsen-Meiningen einverleibten Herzogthum Hildburghausen, und zwar einige Büchsenschüsse weit entfernt von dem Dorfe Lindenau, woher auch der ältere Name: die Saline zu Lindenau.

Nördlich der Saline liegt, ausser dem letztern Dorfe, das Rittergut Einöde und (1 Stunde) das Städtchen Heldburg mit der schönen Bergfeste gleichen Namens; östlich (1 Stunde) das Städtchen Ummerstadt, das Gut Erlbach und (3 Stunden) die Stadt Coburg; westlich die Dörfer Merlach und Poppenhausen und südlich die baierische Grenze mit den Dörfern Autenhausen, Gemünde und Tambach.

2. Geschichtliches.

Friedrichshall ist eine von den ältesten Salinen Deutchlands; sie existirte, laut alter Urkunden, bereits im Jahr 1158, um welche Zeit dieselbe von dem Bischof Eberhardt zu Bamberg dem Kloster Langheim in Lehen gegeben und diese Belehnung von dem Papst Eugen und Kaiser Conrad II. confirmirt wurde. (Confr. Schulthes histor. Schriften Bd. 1, No. 3; auch: Neue allgem. deutsche Bibliothek, Bd. 40, S. 401.)

Aus Mart. Hoffmann's Annal. bambergens. pag. 124 in Ludewig's script. rer. bamb. gehören folgende Data hierher: His temporibus terra dehiscens in agro Lindoviensi (Lindinaviensi) non procul a Dambachio, Coenobii Lankheimensis

propositura, fontem salis aperuit. Qua vero ratione, aut quo tempore fons iste aquas suas continuerit, compertum non habeo.

Aus der Schlussbemerkung des Historikers scheint zu erhellen, dass diese Salzquelle schon zur Zeit ihrer Belehnung an Langheim so alt war, dass man ihre Entstehung nicht mehr nachzuweisen vermochte.

Alten Kaufbriefen zufolge hatten viele Bauernhöfe des damaligen würzburger Landes beträchtliche Mengen Stroh an die Saline zu Lindenau zu liefern, wogegen sie, Accord gemäss, entsprechende Mengen Salz erhielten.

Es lässt sich nicht leicht denken, zu welchem andern Zwecke die Saline jene Masse von Stroh verwendet haben mag, als zum Gradiren der Soole. Verhielte sich diess so, dann würde die Erfindung der Gradirung weit älter sein als man bisher anzunehmen pflegte.

Das Salzwerk hatte damals gegen 300 Jahre in Flor gestanden, wurde aber 1425 von den aus Böhmen gen Bamberg und Würzburg eindringenden Hussiten ganz zerstört und vorläufig nicht wieder bebaut.

Mehrere Jahrhunderte hatten inzwischen jede Spur des ehemaligen Salzschachtes verwischt, als im Jahre 1714 ein gewisser Heydenblut aus Hildburghausen die Wiederaufnahme des Werkes zum Gegenstand der Speculation machte.

In der Hoffnung, die alte sehr reichhaltig gewesen sein sollende Salzquelle aufzufinden, teufte H. an mehreren Stellen bei Lindenau Schachte ab und bohrte in verschiedenen Richtungen derselben, ohne jedoch auf den alten Schacht zu treffen. Mehr oder weniger starke Soole erhielt derselbe überall, wo er bohrte, allein die reichhaltigeren Soolen blieben niemals von Dauer, weil der Andrang der sogenannten wilden Wasser die beste Soole wieder bis auf wenige Grade herab verdünnte. Heydenblut schwächte seine Kräfte für dieses Unternehmen dadurch, dass er nicht, wie er hätte thun sollen, bei seinem ersten Schachte blieb, um diesen besser auszubauen und daselbst tiefer zu bohren, sondern immer wieder neue Schachte an andern Stellen abteufte; er war zu lebhaft mit der Idee und Hoffnung befangen, den uralten Schacht wieder aufzufinden. Vom Missgeschick verfolgt und von der Regierung ver-

lassen, starb Heydenblut, nachdem er all sein Vermögen zugesetzt hatte.

Im Jahre 1764 wurde der seit 1740 in gänzlichem Verfall gewesene Schacht von einer Gewerkschaft wieder in Nutz genommen. Man bohrte tiefer, und zwar bis zu 106 Fuss, und erhielt eine sehr reichhaltige (24gräd.) Soole von grosser Bitterkeit; sie enthielt viel mehr Medicinalsalz als Kochsalz. Aber man hatte wieder mit den Tagewässern zu schaffen, welche die ursprünglich starke Soole verdünnten. Da sich letzterer Uebelstand durch ein vollständiges Fassen des Schachtes nicht heben liess, so verliess man diesen Schacht wieder und senkte unweit Merlach (1766) einen neuen Schacht ab, dessen Bohrloch 2procentige Soole gab. Man kehrte aber wieder zu dem alten Schacht zurück und bohrte darin ein zweites Bohrloch, 80¼ Fuss tief; man erhielt aber nicht allein keine bessere Soole, sondern begünstigte durch dieses neue Bohrloch das Zutreten des wilden Wassers zu der (stärkern) Soole des ersten Bohrlochs. Dieses erste Bohrloch wurde (1768) bis auf 134 Fuss Tiefe abgesenkt. Das als schädlich erkannte zweite Bohrloch wurde zugefüllt und in das erste kupferne Röhren eingetrieben. Vermuthlich aber hat man diese kupfernen Röhren nicht bis zu der erforderlichen Tiefe abgesenkt, denn diese Maassregel scheint wieder kein erwünschtes Resultat gehabt zu haben; man gab diesen Schacht wieder auf und brachte der noch nicht erloschenen Hoffnung, den uralten Schacht wieder aufzufinden, neue Opfer. Man senkte an zwei verschiedenen Stellen neue Schachte ab, ohne jedoch zu dem erwünschten Resultate zu gelangen, nach welchem man suchte.

Mangel an Sachkenntniss und ruhiger Beurtheilung scheinen nun aber dem überhand genommenen Zwiespalt und Missmuth gemeinschaftlich die Hand gereicht zu haben, um die Gewerkschaft ihrem Ziele immer mehr zu entrücken. Man sah nicht ein, dass man bei diesem Unternehmen in die nämlichen Fehler verfallen war, welche Heydenblut begangen und die ihn zu Grunde gerichtet hatten.

Hatte man bisher einen übergrossen Eifer auf neue Bohrversuche (wovon aber keiner gründlich durchgeführt wurde) verwendet, so verfiel man jetzt auf einmal wieder in das entgegengesetzte Extrem eines muthlosen Passivitätszustandes:

Schachtgraben und Bohren hatte von nun an ein Ende. Man suchte (zum drittenmal) sein Heil wieder in dem ersten 1764 abgeteuften (ursprünglich aber von Heydenblut noch angelegten) Schacht, kam aber auf den verwerflichen Gedanken, nicht allein die zur Separation der verschieden-grädigen Soolen eingesetzt gewesenen Scheidewände, sondern später auch die kupfernen Röhren herauszureissen, um sie wieder zu Gelde zu machen. Dieses Beginnen war von sehr schlimmen Folgen für das Bohrloch, welches dadurch gewaltsam beschädigt wurde. Seitdem verringerte sich die Qualität der Soole immer mehr, weil dem Uebel nicht abgeholfen wurde; die Zuflusscanäle der wilden Wässer erweiterten sich nämlich in dem Grade, als der tiefere Soolencanal mehr verstopft ward. Es ist diess, nebenbei gesagt, dieselbe Quelle, welche bis heute noch benutzt wird.

Die Saline war bisher nie von einem wissenschaftlich gebildeten Manne geleitet worden, sondern nur von Empirikern. Bis zum Anfang dieses Jahrhunderts hatte man den Reichthum der Soole an Medicinalsalzen nicht zu benutzen verstanden; man machte blos ein schlechtes Kochsalz, und die Tausende von Centnern Medicinalsalz warf man, in Form des sogenannten Pfannensteins und der Mutterlauge, aus Kenntnisslosigkeit als nutzlos weg. Der sogenannte Pfannenstein wurde bisweilen um eine Kleinigkeit als Düngesalz an Oekonomen verkauft. Einige in der Nähe wohnende Apotheker zogen daraus Vortheil und bereicherten sich auf Kosten der erbärmlich schlecht verwalteten Saline.

Endlich aufmerksam gemacht auf den Werth des Pfannensteins und der Mutterlauge, welche Nebenproducte man bisher auf die Strasse geworfen hatte, consulirte man einen Chemiker, Herrn Prof. Pickel in Würzburg, um sich von demselben zur Bereitung der Medicinalsalze aus den Nebenproducten der Saline anleiten zu lassen. Dieses geschah im Jahre 1801, und seitdem hat sich die Saline mehr durch den Verkauf der Medicinalsalze als jenen des Kochsalzes erhalten. Gleichwohl unterliess man, sich geeigneterweise durch tieferes Bohren und Reinigen des Bohrlochs stärkere Soole zu verschaffen, um das Geschäft erweitern zu können. Man hatte sich erschöpft und Muth und Vertrauen verloren.

Im Jahre 1810 setzte sich Herzog Friedrich von Hild-

burghausen durch Abfindung mit den bisherigen Theilnehmern in alleinigen Besitz des Salzwerkes, und dasselbe erhielt zum erstenmal einen wissenschaftlich gebildeten Salinisten, den verstorbenen Inspector F. A. Senf, zum Administrator.

Senf fand das Werk in übeln Zuständen; er traf vor allem die Einrichtung: die Pumpe mit dem Bohrloch direct in Verbindung zu setzen, wodurch er den Zweck, stärkere Soole zu erhalten, zu erreichen glaubte; allein der Soolencanal war versumpft und hatte Zufluss an wildem Wasser. Anstatt geeigneterweise den Soolencanal zu entsumpfen und mit neuen Röhren zu versehen, restaurirte Senf das Pumpen- und Wasserkunstsystem, das Gradirgebäude, die Siedeanstalt u. s. w., Renovationen, die freilich wohl nöthig waren, allein was war damit für das Werk gewonnen, da man nur zweigrädige Soole hatte? Es hätten diese Verbesserungen nach und nach später vorgenommen werden können. Neben dem Entsumpfen des Soolencanals und Versehen desselben mit neuen Röhren war auch bei den ersten Verbesserungsoperationen das Wasserdichtmachen der Sammelkästen eine Hauptsache, weil sie einen grossen Theil der mühsam gradirten Soole durchsickern liessen, aber so sehr Senf auch diesen Uebelstand beklagte, so hat er es doch nicht verstanden, ihm abzuhelfen. Genug, Senf heilte, bei aller seiner Thätigkeit auf Friedrichshall, doch nur Nebenwunden und liess die Radicalübel des Werkes ungeheilt. So kam es denn, dass das auf Verbesserungen angewiesene Capital absorbirt war, ohne dass man jenen erspriesslichen Erfolg realisirt sah, auf welchen man zählen zu dürfen allerdings berechtigt war.

Senf liess im Jahre 1820 eine kleine Schrift: „die Saline Friedrichshall u. s. w." drucken, in welcher er das Geschichtliche dieses Salzwerkes gedrängt zusammenstellte und sich über seine bisherige Amtsführung auf Friedrichshall zu rechtfertigen suchte. Von dem Historischen aus dieser Schrift wurde hier geeigneter Gebrauch gemacht. Nach dem im Jahre 1823 erfolgten Tode Senf's blieb die Saline ihrem Schicksale überlassen und wurde durch die empirisch abgerichteten Salzknechte, unter der Controle verschiedener Cameralbeamten, mehrere Jahre fortgeführt, ohne dass die Grundgebrechen, unter welchen das Werk schmachtete, gehoben wurden.

Inzwischen war der rühmlich bekannte grosse Salinist, Hofrath Glenk aus Würzburg, wegen Uebernahme der Saline mit der Regierung in Unterhandlung getreten, nicht sowohl in der Absicht, um die bisherige Quelle zu benutzen, als vielmehr um nach dem in der Tiefe aus guten Gründen zu vermuthenden Steinsalz su suchen.

Nach Zustandekommen eines diessfallsigen Contractes begann Glenk im Jahre 1825 seine Arbeiten auf Friedrichshall und senkte an einer Stelle zwischen dem alten Schacht und dem Wasserrade einen Schacht ab, in welchem bis zu 500 Fuss Tiefe gebohrt wurde. Einige Unglücksfälle, die sich an diesem Schacht zutrugen, veranlassten aber Glenk, denselben für einen Unglücksschacht zu erklären und sogleich verschütten zu lassen, obgleich man daselbst schon 12grädige Soole erlangt hatte. Unverweilt wurde dagegen ein neuer Schacht, gleich dicht am nördlichen Ende des Gradirgebäudes, 18 Fuss tief abgeteuft und darin unausgesetzt fortgebohrt, bis man eine Tiefe von 800 Fuss erreicht hatte. Man hatte bei dieser Tiefe schon 18grädige Soole, nach der nämlichen (von Glenk zurückgelassenen) Wage, welche an der jetzt in Friedrichshall verarbeitet werdenden Soole anderthalb Grade anzeigt. Noch höchstens 200 Fuss tiefer, und wir sind auf dem Steinsalzlager — diess war jetzt die zuversichtliche Meinung Glenk's. Um so seltsamer erschien nun das, was jetzt geschah: Glenk stellte plötzlich seine Arbeiten ein, liess den Schacht sofort verschütten, verliess Friedrichshall und der Saline blieb von ihm weiter nichts als das Andenken an den Ruhm, die Aufmerksamkeit dieses grossen Salinisten einmal auf sich gezogen zu haben.

Die Saline war inzwischen, sammt dem Herzogthum Hildburghausen, durch Erbschaft an das Herzogthum Meiningen übergegangen und sie war von dieser Zeit an in so fern nicht mehr von besonderem Interesse, als Meiningen in Salzungen ein Salzwerk besitzt, welches einen grossen Ueberfluss an reinem Kochsalz liefert, während das auf Friedrichshall erzeugte so unrein ist, dass es nicht zu Speisen, sondern blos für das Vieh angewendet werden kann (ein Umstand, der seinen Grund hat in dem, nach Maassgabe der Mischungsbestandtheile der Soole, chemisch fehlerhaften Manipulationsverfahren).

Dermalen ist die Saline verpachtet an einige Oekonomen, welche durch die sogenannten Salzknechte — so viel und so gut als möglich — Kochsalz, Glaubersalz und Bittersalz machen lassen.

Jährliche Ausbeute an Kochsalz ist beiläufig 4 bis 500 Ctr., an Glaubersalz 800 Ctr. und an Bittersalz 3 bis 400 Ctr.

Es ist schliesslich hier noch zu bemerken, dass der verstorbene Professor der Physik und Chemie Herr Hofrath Hildebrand in Erlangen vor etwa 30 Jahren in Friedrichshall eine Analyse vorgenommen hat, jedoch nicht mit der reinen Soole, sondern mit der bereits gradirten Soole; er fand deren Zusammensetzung in folgendem Verhältniss:

8,450	salzsaures Natron
5,460	schwefelsaures Natron
3,600	salzsaure Magnesia
4,432	schwefelsaure Magnesia
0,250	Farbstoff
77,300	Wasser
0,508	Verlust
100,000.	

Bei dem Gegebensein einer verhältnissmässig beträchtlichen Menge medicinischer Salze in dieser Soole lag nun der Gedanke nahe, dass dieselbe wohl als Heilquelle, mindestens zu Bädern, mit erspriesslichem Erfolge werde angewandt werden können. In dieser Hinsicht war aber eine neue Untersuchung dieses Soolenwassers wünschenswerth, und es wurde mir von hochpreislicher Regierung der ehrenvolle Auftrag zu Theil, eine solche chemische Untersuchung der respectiven Soole neuerdings vorzunehmen. In wie weit ich nun im Stande war, diesem höchsten Auftrage zu genügen, darüber möge nachstehende specielle Beschreibung meiner Analyse des Soolenwassers von Friedrichshall entscheiden.

3. Geognostische Beschreibung der Gegend von Friedrichshall.

Die Grundformation des Gebirges, aus welchem die Soolquelle entspringt, und die der Gegend überhaupt ist ein jüngeres Flötzgebirge, bestehend aus Lagern von verschieden gefärbtem und mehr oder weniger erhärtetem Mergel, Thon,

Sandstein und Gips. Diese Schichten wechseln in die Tiefe ununterbrochen, wie die 800 Fuss tiefen Bohrungen des Herrn Hofrath Glenk auf Friedrichshall genüglich bewiesen haben.

Aus diesem Grundgebirge nun tauchen gegen Norden und Nordwesten verschiedene mehr und minder beträchtliche Basaltberge auf.

Das Thal, in welchem die Saline liegt, ist der Länge nach begrenzt von 2 parallel laufenden Bergrücken; der östlich liegende ist stellenweise unterbrochen und ganz abgeschnitten durch den basaltischen Heldburger Festungsberg. In der Thalmulde diesseits kommt blos schwefelsaurer Kalk (Gips), kein Kalkspath, vor; jenseit beider Bergrücken, besonders des östlichen, beginnt der kohlensaure Kalk, Kalkspath; jenseit des westlichen Rückens, bei Hellingen, erscheint aber auch Gips. Der Thon der Umgegend, besonders der bei Kolberg (nordöstl. 1½ Stunden), ist vorzüglich gut und die daraus verfertigten Töpferwaaren werden ziemlich weit transportirt und gesucht. Auch sogenannte holl. Pfeifen werden aus diesem Thon verfertigt.

An dem westlichen Bergrücken findet sich, ausser dem verschiedenfarbigen mehr oder weniger verhärteten Mergel, Keupersand u. s. w., auch eine eigene Art Bitterkalk, welcher zu den geognostischen Seltenheiten gehören soll. Dieser eigengeartete Bitterkalk findet sich noch in der Umgegend von Coburg, auch bei Hildburghausen, aber nur im Niveau einer gewissen Höhe, z. B. auf dem Gipfel des Coburger Festungsberges.

Der östliche Bergrücken ist besonders interessant wegen der daselbst vorkommenden grossen Masse von Gips aller Farbennuançen; diese Gipslager hören ½ Stunde von Friedrichshall südlich, gerade an der baier. Grenze auf, nördlich aber ziehen sie sich in gerader Linie 3 Stunden weit, nämlich bis nach Seidingstadt; von hier aus beschreiben sie einen Winkel und ziehen sich herüber westlich über Trappstadt, Alsleben, ins baierische Gebiet. Sie werden hier und da unterbrochen von ungeheueren Keupersandsteinlagern.

Bemerkenswerth ist ein bei Heldburg (nördlich vom Festungsberge) abgebaut werdender Steinbruch, dessen (Keuper-) Sandsteinplatten bisweilen mit den nämlichen (angeblich Schlingpflanzen-) Abdrücken versehen sind wie an jenen von

Hessberg, doch sind die an letzteren vorkommenden Thierfusstritte an denen von Heldburg noch nicht bemerkt worden.

Von den in der Gegend vorkommenden Basaltbergen ist der Heldburger Festungsberg der interssanteste. Es ist nicht leicht ein Basaltberg zu treffen, auf welchem so mannigfaltige Modificationen von Basaltbildung beisammen vorkommen als auf diesem. Besonders beachtenswerth ist die südliche Seite dieses Berges, wo grösstentheils nur jene Basaltmodification vorkommt, welche Klingstein, Phonolith genannt wird. Dieser Klingstein zeichnet sich aus durch sein im Bruche rundgeflecktes Ansehen, welches herrührt von erbsengrossen graugrün gefärbten Kügelchen, welche in seiner heller gefärbten Masse vertheilt sind und beinahe die Hälfte des Volumens der ganzen Klingsteinmasse ausmachen.

Diese Kügelchen haben einen dichteren Aggregatzustand als die sie umgebende Masse, und wenn der Klingstein verwittert, so verwittert zuerst die heller gefärbte Masse, die mehrerwähnten Kügelchen werden blosgelegt und fallen unversehrt heraus; der halbverwitterte Stein hat fast das Ansehen des Erbsensteins. Nach der westlichen Seite des Berges hin hört der Klingstein allmählig auf, statt dessen findet man von Westen nach Norden und Nordosten allerlei Basalte, in der Farbe vom Hellgrün, Dunkelgrün, ins Bläuliche bis herab zum Schwarzen. Schöne Olivine und sonstige Begleiter des Basaltes sind hier nicht selten. An dem Klingstein finden sich zuweilen Drusen von Leucitkrystallen. In der Nähe des Klingsteins kommt eine Art Steinmark mit Quarz durchwachsen vor; von wirklichem Steinmark geht aber eine Ader in dem angeschwemmten Lande (rothen Keuper) zu Tage, welches in der Gegend des Pulverhauses auf dem Basalt aufliegt.

An Petrefacten findet sich eine der Flötzformation angehörende interessante hornsteinartige Holzversteinerung — grosse derbe Stücke — welche wegen ihrer Härte und ihres bedeutenden specifischen Gewichts zu mancherlei häuslichen Zwecken, z. B. zu Gewichtsteinen, verwendet wird.

4. Physikalisches, die Soolquelle betreffend.

Die Soole zu Friedrichshall wird aus einer Tiefe von circa 150 Fuss durch Pumpen zu Tage gefördert. Die Pumpe, durch

ein besonderes von Wasser getriebenes Rad in Bewegung gesetzt, wirft beiläufig in der Minute 12 — 15 Kubikfuss Soole aus, auch mehr und weniger, je nach dem Verhältniss des vorhandenen Aufschlagwassers für das Wasserrad, welches das Pumpensystem für den Schacht sowohl als für den (800 Fuss langen und 80 Fuss hohen) Gradirbau bewegt. — Der beiläufig 30 Fuss tiefe Schacht ist stets mehr oder weniger mit wildem Wasser gefüllt und nicht ohne Gefahr zu befahren.

Die Pumpenröhren, welche in der Tiefe mit dem Bohrloche correspondiren, sind nicht wasserdicht, weil sie verfault sind; beim Aufziehen des Pumpenstempels saugen sie deshalb wildes Wasser mit auf.

In der Beschaffenheit, wie die Soole aus der Pumpe kommt, ist sie klar und hell und setzt auch nach mehrtägigem Stehen im offenen Gefäss an der Luft keinen Bodensatz, namentlich kein Eisenoxyd ab. — Das Soolenwasser lässt sich auch im Zimmer mehrere Monate lang in verstopften Flaschen aufheben, ohne zu verderben; es wird namentlich nicht hepatisch.

Der Geschmack des Soolenwassers ist nicht ganz angenehm salzig; neben einem bitterlichen ist auch ein eigenthümlich metallischer Neben- und Nachgeschmack zu bemerken; dieser Metallgeschmack ist jedoch verschieden von jenem der Eisensäuerlinge.

Das Wasser ist ursprünglich geruchlos, obgleich man einen deutlichen Hydrothiongeruch wahrnimmt, wenn man an dem Bassin steht, während die Pumpe die Soole ausgiesst. Aber dieser hepatische Geruch ist von einer erlittenen Zersezzung der schwefelsauren Salze durch organische Theile des hölzernen Troges abzuleiten, denn die Soole ist, wie die Untersuchung zeigte, frei von Schwefelwasserstoff.

In einem Trinkglas unmittelbar an der Pumpe aufgefangen, bemerkt man kein Perlen des Soolenwassers; es schmeckt auch nicht prickelnd.

Die Temperatur dieser Soole, so wie sie von der Pumpe ausgeworfen wurde, war im Monat April 1837 bei einer Lufttemperatur von 12° R. 6,5 Grad R. Bei dieser Temperatur war deren specifisches Gewicht 1,011.

Eine später vorgenommene Temperaturprüfung ergab 7,5° R. bei 11° R. Lufttemperatur. Einer dabei beobachteten be-

sondern Erscheinung muss aber hier Erwähnung geschehen. Die Soole kam diesesmal zu meiner Ueberraschung nicht ruhig, hell, klar aus der Pumpe, sondern mit einer solchen Menge von Gasblasen vermischt, dass die Flüssigkeit fast ein milchweisses Ansehen hatte; die Glasblasen verloren sich aber schnell wieder und das Wasser erschien nun wieder in seiner ursprünglichen Klarheit. Der Geschmack war der nämliche wie sonst.

Als ich mich wegen dieser frappanten Erscheinung näher erkundigte, wurde ich wegen der Ursache sehr genügend und zwar dahin aufgeklärt: dass die Soole jedesmal dann mit den vielen Gasblasen aus der Pumpe komme, wenn die Risse in den schadhaften untern Röhren nicht verschmiert seien; die Pumpe sauge dann, wenn der Stempel aufwärts geht, durch diese Risse atmosphärische Luft mit ein.

Wer nun den letzteren Umstand nicht weiss und das Soolenwasser in jenem schäumenden Zustande zu Tage kommen sieht, ohne wegen der nähern Ursache aufgeklärt zu werden, der hält das Wasser, im ersten Augenblicke wenigstens, für sehr reich an Kohlensäure.

Das Phänomen des Schäumens hört aber wirklich auf, sobald man die Ritzen der unteren Pumpenröhren verstopft, und das Wasser kommt dann klar, ohne Luftblasen, aus der Pumpe.

Präliminarversuche; qualitative Ermittelungen an der Soole und der Salzmutterlauge zu Friedrichshall.

Schon im Februar v. J. wurden von mir einige Versuche mit der Mutterlauge, welche bei der Glauber- und Bittersalzbereitung zurückbleibt, angestellt, namentlich zu deren Prüfung auf Jod und Brom. Zu letzterem Behuf wurde die Mutterlauge mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Kupferoxyd, im Verhältniss von 2 : 4½ dieser Salze, versetzt, um das etwa vorhandene Jod oder Brom als Kupferverbindung zu fällen*). Ich erhielt einen ziemlich frequenten braunen Niederschlag. Derselbe wurde, mit Braunstein gemischt, in einer Glasröhre so lange der Löthrohrflam-

*) Neuere Methode von Soubeiran, von Berzelius verbessert, mittelst welcher ich das Jod im Sprudel zu Carlsbad nachwies. C.

menhitze ausgesetzt, bis das Glas zu schmelzen anfing. Die Endöffnungen der Röhre waren mit amylonhaltigem Papier verstopft. Während des Glühens entband sich aus der Masse eine Menge übelriechenden Gases, dessen Geruch theils an Brom, theils an gebrannten Meerschwamm erinnerte. An dem Amylonpapier, welches doch von diesem Gase bestrichen wurde, war aber keine merkliche Veränderung zu spüren, und somit war das Resultat dieses Versuches zweifelhaft. Freilich ist auch die angewandte Glaubersalzmutterlauge nicht die eigentliche Salzmutterlauge, in welcher letzteren Jod und Brom zu suchen sind. Diese ächte Kochsalz-Mutterlauge war aber nicht mehr zu haben. Ich führe diesen Versuch aber absichtlich deshalb hier an, weil die Analyse der Soole nunmehr darüber Aufklärung gegeben hat, in wiefern mit dieser Mutterlauge durch Eisen- und Kupfersulfat ein Niederschlag erhalten werden musste, welcher, pyrochemisch behandelt, ein übelriechendes Gas von sich giebt. Es sind nämlich die, laut Analyse, vorgefundenen Quellsäuren, welche mit Eisenoxydsalzen unlösliche dunkel gefärbte Niederschläge geben. Diese organischen Säuren zählen, neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, auch Stickstoff zu ihrer Elementarmischung, und die Verbrennungsproducte derselben oder ihrer Salze sind deshalb übelriechend, ammoniakalisch.

Versuche mit der Soole selbst.

Die zur Untersuchung genommene Soole wurde von mir selbst in reine Krüge unmittelbar aus der Pumpe gefüllt, nachdem dieselben vorher mit derselben Soole noch einmal ausgespült waren, dann sogleich mit guten Stöpseln, die mit der Soole ausgekocht waren, versehen und verpicht. Die qualitative Prüfung mit Reagentien gab folgende Resultate:

Blaues Lackmuspapier wurde von der Soole nicht merklich verändert; geröthetes Lackmus schien im Gegentheil davon ein wenig in Blau transmutirt zu werden.

Die etwas abgekochte Soole reagirte entschieden basisch auf geröthetes Lackmus.

Freie Kohlensäure ist also, wie schon aus dem Geschmack und dem Nichtperlen der Soole zu entnehmen, wenig zugegen. Um bezüglich der Kohlensäure den qualitativen Versuch mit dem quantitativen zu vereinigen und nebenbei auch auf Hy-

drothiongas zu prüfen, wurden 16 Unzen des Soolenwassers in einer Retorte mit dem Woulf. Apparat in Verbindung gesetzt, nachdem in das Gasleitungsrohr ein mit basisch essigsaurem Bleioxyd getränktes, nachher mit kohlensaurem Natron bestrichenes Papier eingeschoben war. Die Gasröhre mündete in eine Woulf'sche Flasche, welche durch eine Communicationsröhre mit einer zweiten kleineren in Correspondenz stand. Es waren beide Flaschen, einige Zoll hoch vom Boden, mit einer Auflösung von salzsaurem Baryt und Aetzammoniak versehen, und die Gasröhren reichten, jede mit ihrem längeren Schenkel, durch die Flüssigkeit bis auf den Boden der Flaschen. Nachdem der Apparat gut lutirt und das Lutum noch durch nasse Blase mit Bindfaden befestigt war, wurde der Inhalt der Retorte erhitzt und eine halbe Stunde lang im Kochen erhalten. — Die entwickelten Gasblasen trübten die Flüssigkeit in der ersten Flasche; — die zweite Flasche war überflüssig, denn alles Gas wurde in der ersten Flasche absorbirt.

Nach beendigter Gasentwickelung wurde der Inhalt der ersten Flasche in ein kleineres Glas umgefüllt, und der in der Woulf. Flasche hängen gebliebene kohlensaure Baryt mit gekochtem destillirtem Wasser nachgespült.

Nachdem sich der carbonsaure Baryt in dem kleinen Glas abgesetzt hatte, wurde die helle Flüssigkeit davon ab- und dafür gekochtes destillirtes Wasser aufgegossen und dieses Verfahren mehrere Male wiederholt.

Der gewaschene kohlensaure Baryt wurde auf einem vorher gewogenen kleinen Filter gesammelt, scharf getrocknet und wog noch warm $4\frac{1}{2}$ Gran, welches Gewicht 2,704 Kub.-Zoll Kohlensäuregas anzeigen wird, in sofern 100 Gran Barytcarbonat 41,74 Kubikzoll dieses Gases enthalten.

Das in das Gasleitungsrohr, zunächst des Retortenschnabels, eingeschoben gewesene gebleite Papier hatte keine Veränderung erfahren; — ein Beweis von der Abwesenheit des Hydrothiongases, von welchem eine vorhandene sehr kleine Menge das gebleite Papier mindestens mit einer Regenbogenhaut überzogen haben würde.

Die flüchtigen Bestandtheile der Soole sind hiernach, wie bei allen Bitterwässern (Saidschütz, Füllna) von geringem Belang.

Uebrigens kann bei einem Wasser, welches, wie dieses, durch Pumpen aus der Tiefe heraufgehoben werden muss, das man also nicht direct an der Quelle, und zwar einige Fuss unter dem Wasserspiegel, fassen kann, an eine genaue Bestimmung der vorhandenen Gasarten nicht gedacht werden, deshalb habe ich diesen Versuch auch ein für allemal gelten lassen.

Da bei einem Wasser, welches man so zu nehmen gezwungen ist, wie es die Pumpe giebt, schon ursprünglich Verlust an flüchtigen Bestandtheilen gegeben und ein fernerer Verlust beim Fassen desselben nicht zu vermeiden ist, so darf man hier anstatt der oben nachgewiesenen 2,704 Kub.-Zoll Kohlensäuregas unbedenklich geradeaus 3 Kubikzoll annehmen.

Salpetersaures Uranoxyd verursachte in der Soole eine schwache gelbe Trübung, welche entweder nur eine Spur kohlensaures Natron anzeigte oder, und zwar wahrscheinlicher, anderen (erdalkalischen) Carbonaten zugeschrieben werden kann.

Eine Partie Soole wurde bis zur Hälfte abgedampft, wobei sich kohlensaurer Kalk und Gips abschied, die Flüssigkeit wurde mit salpetersaurem Baryt versetzt, der erhaltene gewaschene Niederschlag mit Salzsäure behandelt, welche aber davon sehr wenig auflöste, ein Beweis, dass der ganze Niederschlag fast nur von Schwefelsäure herrührte; die salzsaure Flüssigkeit gab nämlich durch Sättigung mit kohlensaurem Kali nur geringe Trübung.

Aus der vom Barytniederschlag getrennten Flüssigkeit wurde mittelst Silbernitrat ein frequenter Niederschlag erhalten, welcher, gewaschen und mit Aetzammoniak digerirt, sich darin fast ganz auflöste. Das äusserst Wenige, was ungelöst blieb, war schwarz und wurde mit Manganhyperoxydul vermischt, in einer Glasröhre anhaltend geglüht, während die Oeffnungen der Röhre mit, mit Stärkekleister bestrichenem, Papier verstopft waren. Die sehr schwache Bläuung des letztern gab die Gegenwart von nur einer Spur Jod zu erkennen.

Um das Silberpräcipitat auf Brom zu prüfen, wurde dasselbe aus seiner Auflösung in Ammoniak mit Salpetersäure gefällt, gewaschen, mit starkem Chlorwasser digerirt und die erhaltene Flüssigkeit mit Aether durchgeschüttelt. Der sich

wieder abtrennende obenaufschwimmende Aether war aber wasserklar und hatte folglich nichts Merkliches an Brom aufgenommen.

Die Flüssigkeit, aus welcher Chlor u. s. w. ausgefällt war, wurde zur Trockne inspissirt und das erhaltene Salz im Platintiegel bis zur Zerstörung der Nitrate in Weissgluth erhalten, das Salz dann in Wasser wieder aufgelöst und die sich aus der Auflösung abscheidenden Erden durch's Filter getrennt. Mit Schwefelsäure übergossen, löste sich ein grosser Theil derselben wieder auf (Magnesia), während ein anderer Theil ungelöst blieb (Kalk).

Die von diesen Erden abfiltrirte alkalische Flüssigkeit aber wurde mit Salzsäure neutralisirt, dann mit Platinchlorid versetzt, abgedampft, in wenig Wasser das Salz wieder gelöst und gefunden, dass sich etwas Platinkaliumchlorid, das sich als gelbes unlösliches Pulver absetzte, gebildet hatte; somit war die Gegenwart von Kali erwiesen.

Die vom Chlorplatinkalium geschiedene Flüssigkeit wurde zur Trockne abgedampft, das Salz geglüht, in Wasser wieder aufgenommen, das schwarze Platinpulver durch's Filter geschieden und nun das Filtrat mit basisch phosphorsaurem Natron versetzt, abgedampft, in wenig Wasser wieder gelöst: es hinterblieb kein Rückstand, der eine Indication auf Lithion gegeben hätte, und die vorhandene Salzbase war also nur noch Natron.

Mit blausaurem Kali und Gallustinctur keine Reaction auf Eisen, weder in der rohen noch in der etwas abgedampften Soole.

Die etwas inspissirte Soole wurde auf Zusatz von chlorichtsaurer Kalkflüssigkeit röthlich getrübt und setzte dann, nach ½ Stunde, ein orangegelbes Pulver am Boden der Flüssigkeit ab; dieser Niederschlag, gesammelt und mit Kali am Platindrath geglüht, gab eine papageigrüne Masse, die sich in einigen Tropfen Wasser mit röthlicher Farbe löste, als etwas Säure zugesetzt worden war. Nach der Menge des hier erhaltenen durch Chlorkalk bewirkten Niederschlags ist in der Soole verhältnissmässig viel Mangan vorhanden.

Einige Pfunde der Soole bis zur Hälfte abgedampft und in einem Glas mit enger Mündung mit Aetzkali erhitzt, liess

keine Entwickelung von Ammoniak bemerken; auch erzeugten sich an einem an die Glasöffnung gehaltenen, mit Salzsäure benetzten Glasstäbchen keine weissen Dämpfe.

Als eine Quantität Soole mit Indigauflösung gefärbt, mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt und erhitzt wurde, war keine Zerstörung der blauen Farbe zu bemerken, und es ist somit kein salpetersaures Salz in der Soole enthalten.

Schwefelammoniak gab mit der Soole einen gelblich-weissen Niederschlag, aus welcher Reaction kein positiver Schluss zu ziehen ist.

Nach diesen qualitativen Vorversuchen wurde zur quantitativen Analyse geschritten.

A. Abdampfung der Soole.

16 Pfund Med. Gewicht = 12 Pfund Civilgewicht Friedrichshaller Soole wurden im Sandbade in der Porcellan-Abdampfschale bei weniger als 80° R. zuerst bis auf ⅓ Volumen abgedampft, dann die Flüssigkeit sammt dem pulverigen Niederschlag, der sich während des Evaporirens gebildet hatte, in eine kleinere vorher gewogene Porcellanschale umgeleert und darin vollends zur Trockne inspissirt. Die erhaltene Salzmasse wurde dann ½ Tag lang bei nur 80° R. getrocknet, weil eine höhere Temperatur wegen der vorhandenen salzsauren Magnesia nicht angewendet werden durfte, denn dieses Salz fängt bekanntlich bei 84° R. schon an, Säure abzugeben.

Die so getrocknete Salzmasse wog 63,121 Grammen; wenn aber dieses Salz nicht als wasserfrei angenommen werden darf, so wird dieser Umstand doch keine Störung der Richtigkeit der Analyse veranlassen, sobald das unten (bei b.) aufgefundene Hydratwasser beanschlagt und die Haloïdmetalle als haloïdwasserstoffsaure Oxyde in Rechnung gebracht werden.

B. Behandlung der Salzmasse mit Alkohol und Untersuchung der darin löslichen Theile.

a) Der 63,121 Grm. schwere Salzrückstand bei A. wurde mit seinem dreifachen Gewicht Alkohol, 0,850 specifischen Gewichts, 24 Stunden lang kalt digerirt, die Digestionsflüssigkeit klar abgegossen und auf das rückständige Salz wieder frischer Alkohol von gleicher Stärke gegeben, diessmal aber erhitzt,

wieder erkalten gelassen und dann zu der ersten Digestionsflüssigkeit abgegossen; der Rückstand wurde nun noch eben so mit etwas schwächerem Alkohol dreimal behandelt, worauf ich die in Alkohol löslichen Theile aus dem Salz möglichst erschöpft zu haben glaubte.

b) Die alkoholischen Extractionen bei a. wurden zusammen aus einer kleinen Retorte abdestillirt und der noch heisse theilweise flüssige Rückstand aus der Retorte in eine kleine abgewogene Porcellanschale gegeben, alles Salzige aus der Retorte mit schwachem Weingeist aus- und in die Schale nachgespült, darin zur Trockne inspissirt und das erhaltene Salz bei 80° R. 10 Stunden lang ausgetrocknet; es wog dann 27,282 Grammen.

Zugleich wurde aber auch das Salz, welches der Alkohol ungelöst liess, bei circa 100° R. getrocknet und dessen Gewicht 33,270 Grammen schwer gefunden. Dieses Gewicht, summirt mit jenem des ersteren Salzes, giebt 60,552 Grammen, und dieses Gewicht wieder verglichen mit der 63,121 Grammen betragenden Gewichtsmasse des ursprünglich angewandten Salzes giebt ein Deficit von 2,569 Grammen, welches letztere nothwendig als Hydratwasser in Anschlag gebracht werden muss.

c) Das bei b in Alkohol gelöst gewesene Salz wurde mit Wasser in Digestion gesetzt, worin es sich bis auf einen geringen gelblichen Rückstand auflöste. Letzterer wurde sogleich von der Flüssigkeit gesondert, auf dem vorher gewogenen Filter von Josephpapier ausgewaschen und getrocknet und 0,022 Grammen schwer gefunden. Das Filter, sammt seinem Inhalte mit Aether digerirt, liess letzteren gefärbt erscheinen, und tropfenweise auf einer Glasplatte verdunstet, hinterliess der Aether eine harzige in Wasser unlösliche Substanz. Das getrocknete und wieder gewogene Filter zeigte nun einen Gewichtsverlust von 0,006 Grammen, welches Gewicht also der durch den Aether abgeschiedenen Harzsubstanz zukommt.

d) Die bei c ungelöst gebliebene gefärbte Substanz gestattete wegen gegebener geringer Menge keine genauere Untersuchung als dass das Wenige, was man davon sammeln konnte, am Platindrath im Feuer als verbrennliche organische

Substanz erkannt wurde; nach Abzug der 0,006 Grammen bei c verbleibt derselben das Gewicht von 0,016 Grammen.

e) Die bei c von der organischen Substanz befreite Salzflüssigkeit wurde bis auf wenige Unzen eingeengt, wo sich dann schon Krystalle zeigten, die sich während des Stehens der Flüssigkeit über Nacht vermehrten und gesondert von der Flüssigkeit und mit Alkohol abgewaschen, getrocknet 8,045 Grammen wogen und Kochsalzkrystalle waren.

f) Die von den Chlornatriumkrystallen geschiedene Flüssigkeit wurde mit der alkoholischen Abwaschflüssigkeit vermischt, noch mit destillirtem Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert und dann mit Silbernitrat so lange versetzt, bis davon kein Niederschlag mehr erfolgte; dieser wurde ausgewaschen und dabei für Abschluss des Lichts gesorgt; die vom Silberchlorid getrennte mit den Waschwassern vermengte Flüssigkeit wurde einstweilen bei Seite gesetzt. Der Silberniederschlag aber wurde zwischen Fliesspapier von seiner Feuchtigkeit möglichst befreit und sogleich, ohne ganz getrocknet und gewogen zu werden, mit Aetzammoniak in Digestion gesetzt; er löste sich darin fast ganz auf. Das wenige ungelöst Gebliebene war von zweierlei Aggregatzustand und bestand aus einem schwarzgrauen, schweren, am Boden sich ablagernden Pulver und in einem braunen, leichten Coagulum, welches oberhalb des schwarzgrauen Pulvers schwebte und von letzterem durch Abgiessen getrennt werden konnte; es wurde auf dem Filter gesammelt und gewaschen.

Der schwere pulverige Rückstand, gewaschen und scharf getrocknet, 0,083 Grammen wiegend, wurde zunächst auf Jod näher geprüft, zu dem Behuf mit Manganhyperoxyd vermischt, die Mischung mit Wasser zu einer teigigen Masse angemacht, daraus ein Kügelchen geformt, dieses behutsam in den Mittelpunct einer Glasröhre eingebracht und, nachdem alles Wasser aus der Röhre durch Erhitzen ausgetrieben, beide Röhrenenden mit einem aus rohen Kartoffeln geschnittenen, gewaschenen Stöpsel versehen. Mittelst der Löthrohrflamme wurde nun die in der Röhre befindliche Substanz anhaltend geglüht. Entbindung violetter Joddämpfe wurden zwar nicht bemerkt, aber der nach innen gekehrte Theil der Kartoffelstöpsel, respective deren Amylon, erschien röthlich blau gefärbt,

ein Beweis, dass das vom Ammoniak ungelöst gelassene schwere Pulver Jodsilber war. In letzterem sind aber 53,86 Procent Jod enthalten; 0,083 Jodsilber werden also 0,044 Grammen Jod entsprechen (und dieses mit 15,56 Procent Natrium 0,052 Grammen Jodnatrium).

g) Das bei f auf dem gewogenen Filter gelassene Coagulum war zu einer schwärzlichen zerreiblichen Substanz eingetrocknet und wog 0,056 Grammen. Da die Substanz nicht vom Filter zu entfernen war und ich aus einem Extraversuch muthmassen durfte, dass ich ganz gegen Erwarten eine quellsaure Verbindung vor mir habe, so wurde das Filter sammt dessen Inhalt mit heisser Kalilauge behandelt, welche davon gefärbt wurde und durch Uebersättigung mit Salzsäure eine braune Substanz in Flocken fallen liess; sorgsam gesammelt und auf Platinblech erhitzt, verkohlte diese Substanz, indem sie dabei einen unangenehmen eigenthümlichen Geruch von sich gab; sie hinterliess nach gänzlichem Verbrennen nur eine Spur von Asche. Die Kalilauge hatte aber einen Theil der Substanz ungelöst zurückgelassen; das gewaschene und getrocknete mit der Substanz behaftete Filter wurde deshalb verbrannt. Die hinterbliebene gelbliche Asche deutete auf Silberoxyd und wurde deshalb mit einigen Tropfen Salpetersäure erwärmt, mittelst einiger Tropfen Wasser in ein enges Cylindergläschen gebracht, worin die Flüssigkeit eine kleine Säule bildete; nach einiger Ruhe konnte mit einem Glasstäbchen etwas klare Flüssigkeit abgenommen werden, welche, mit einem Tropfen Chlorammoniaklösung in Berührung gebracht, darin eine opalisirende weisse Trübung hervorbrachte; es war folglich hier Silberoxyd als Basis vorhanden; der elektro-negative Bestandtheil war aber mehr als wahrscheinlich Quellsäure. Das Silbernitrat, welches bekanntlich sehr energisch auf dergleichen organische Körper reagirt und sie niederschlägt, hatte die Quellsäure mit gefällt. Zu erklären bliebe nun freilich, warum das Ammoniak das quellsaure Silber nicht zerlegt habe, — ich kann darüber keine Rechenschaft geben; — diese quellsauren Verbindungen sind in ihren Eigenschaften noch zu wenig untersucht. Auch das Zusammensetzungsverhältniss der quellsauren Salze ist noch unbekannt. Approximativ wird aber die Quellsäure circa $^1/_8$ ihres Gewichts an Silberoxyd zur Sättigung bedürfen, wenn

ich die ehemals als Moderverbindungen aufgeführten und bestimmten Verhältnisse als Anhaltspunct nehmen darf. Um mir daher aus einer Verlegenheit zu helfen, bin ich gezwungen, hier einstweilen von einer relativen Annahme Gebrauch zu machen und die 0,056 Grammen quellsaures Silberoxyd aus 0,049 Quellsäure und 0,007 Silberoxyd bestehen zu lassen.

h) Das bei f in Ammoniak gelöst gebliebene Silberchlorid wurde nun durch Salpetersäure wieder ausgefällt und wog, scharf getrocknet (nicht geschmolzen), 43,271 Grammen. Da dieses Salz 24,67 Chlor enthält, so werden die gefundenen 43,271 Grammen desselben 10,675 Grammen Chlor entsprechen.

In diesem Chlorsilber konnte aber noch Bromsilber sein; es wurde deshalb das Ganze mit einer filtrirten Auflösung von Chlorkalk in Chlorwasser übergossen und noch etwas Salzsäure hinzugefügt. Erscheinung von Bromdämpfen oder Färbung der Flüssigkeit, welche auf Dasein von Brom hätten schliessen lassen, war nicht zu bemerken. Der mit der Flüssigkeit geschüttelte Aether wurde aber doch etwas gefärbt und bekam einen deutlichen Bromgeruch. Durch den Scheidetrichter von der Flüssigkeit geschieden, wurde der Aether noch einmal mit etwas Wasser geschüttelt, um etwa vorhandenes Chlor hinwegzunehmen; hierauf wurde der Aether in einem anderen Gefässe mit Barytwasser durchgeschüttelt, welches die Farbe aus dem Aether wegnahm. Nach Entfernung des entfärbten Aethers wurde die Barytflüssigkeit bei Wärme verdunstet. Das wenige die Glaswände bedeckende Salz, welches verblieb, wurde mit Alkohol digerirt und die Digestionsflüssigkeit auf einem gewogenen Glastäfelchen tropfenweise und bei Wärme verdunstet. Die Glasplatte zeigte 0,013 Gewichtszunahme. Dieses dem Brombarium zukommende Gewicht wird entsprechen 0,008 Brom = 0,010 Bromnatrium oder 0,009 Brommagnesium und 0,070 Bromsilber. Dieses Gewicht an Bromsilber ist aber oben bei h. als Chlorsilber auf Chlor berechnet worden und es ist also dessen Chlorgehalt (0,017 Grammen) von den daselbst berechneten 10,675 Grammen Chlor abzuziehen; es bleibt sonach für Chlor bei h noch 10,658 Grammen.

i) Die bei f vom Silberniederschlag getrennte Flüssigkeit wurde nun durch vorsichtig eingetröpfelte sehr verdünnte Salzsäure von dem überschüssig zugesetzten Silber gereinigt, genau

mit Ammoniak neutralisirt, filtrirt. Nachdem etwas Chlorammoniak zugesetzt war, um den Kalk zu fällen, ohne befürchten zu müssen, dass Mangan mit niederfalle, wurde Ammoniakoxalat eingetröpfelt, allein es erfolgte davon gar keine Trübung; es war folglich gar kein Chlorcalcium vorhanden.

Die Flüssigkeit wurde nunmehr mit einem Strom Chlorgas behandelt, um das etwa anwesende Mangan höher zu oxydiren. Die Flüssigkeit nahm durch das Chlor eine gelbliche Farbe an; auf Zusatz von etwas Aetzammoniak schied sich nach einer Stunde Manganoxyd in dunkel orangefarbigen Flocken ab. Da die Flüssigkeit mit Chlorammoniak versetzt war, so war nicht zu befürchten, dass Magnesia mit gefällt worden sei. Der gesammelte gewaschene Niederschlag war aber in seiner Farbe für braunes Manganoxyd etwas zu hell und die gleichzeitige Voluminosität desselben liess mich eine Beimischung von Alaunerde muthmassen. Der Niederschlag wurde deshalb noch feucht mit Aetzkalilauge gekocht, das alkalische Fluidum von dem braunen Manganoxyd abfiltrirt, letzteres ausgewaschen, die alkalische Flüssigkeit mit Chlorammoniak gekocht, welches eine Trübung und einen Absatz von Thonerde aus der Flüssigkeit zur Folge hatte. Das inzwischen getrocknete Manganoxydoxydul wog, im Platinlöffel über der Weingeistlampe erhitzt, 0,410 Grammen und wird (zu 72,13 Procent Mangan) 0,295 Grammen Mangan und dieses (mit 36,13 Procent = 0,243 Chlor) 0,538 Grammen Manganchlorür entsprechen.

Die gewaschene und geglühte Alaunerde aber wog 0,058 Grammen und dieses Gewicht wird proportional sein 0,030 Alumium und (mit 0,116 Chlor) 0,146 Chloralumium.

k) Aus der vom Mangan und Alumium getrennten Flüssigkeit bei i wurde nun durch Ammoniaksubphosphat die Magnesia gefällt. Der mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschene und getrocknete Niederschlag wurde im vorher gewogenen Silbertiegel eine Stunde lang in einer an's Glühen grenzenden Temperatur erhalten, um aus dem Salz das Ammoniak zu verjagen. Das verbliebene Magnesiaphosphat wog 9,290 Grammen, welches (mit 40 Procent) gleich ist 3,716 Grammen Magnesia und 2,277 Magnesium und letzteres (mit 6,366 Chlor) 8,643 Grammen Chlormagnesium.

l) Die bei k von der Magnesia geschiedene Flüssigkeit wurde, nachdem die vom Reagens noch vorhandene Phosphorsäure mit Barytnitrat entfernt war, zur Trockne abgedampft und die trockne Salzmasse zum Glühen erhitzt, um das Ammoniaknitrat zu entfernen. Das geschmolzene Salz wurde in Wasser wieder aufgenommen und in der Porcellanschale mit Salzsäure versetzt, weil ich nicht mit Nitraten arbeiten wollte. Als die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz abgedampft war, wurde noch ein Ueberschuss an Salzsäure zugesetzt und nun zur Trockne inspissirt, wobei die Salpetersäure in desoxydirtem Zustande (als gelbrothes salpetrichtsaures Gas) entwich.

Das verbliebene nunmehrige Chloridsalz, welches noch sauer war, wurde im tarirten Platintiegel geschmolzen und geglüht; es wog nun 6,205 Grammen.

Um das Kalium von dem Chlornatrium abzuscheiden, wurde die Salzmasse mit wenig Wasser aufgelöst und mit Chlorplatin versetzt. Es entstand sogleich ein gelber Niederschlag, der aber noch mit einem orangegelben krystallinischen vermehrt wurde, als die Flüssigkeit über Nacht im warmen Sandbade dem Verdunsten überlassen blieb. Mit Alkohol von 0,910 specifischem Gewicht wurde das Chlornatrium vom Chlorplatinkalium geschieden. Letzteres wog, scharf getrocknet, 0,367 Grammen. Insofern dieses Salz 16 Procent Kalium enthält, wird obige Menge 0,085 Grammen Kalium, dieses mit Sauerstoff 0,070 Kali und (mit 0,051 Chlor) 0,109 Chlorkalium entsprechen.

Wenn diese 0,109 Grammen von der oben angewandten 6,205 Grammen betragenden Salzmasse abgezogen werden, so bleiben für reines Chlornatrium 6,096 Grammen. Hiervon ist aber noch die dem Jodnatrium entsprechende Menge Chlornatrium, die für 0,052 des ersteren, 0,021 des letzteren beträgt, abzuziehen und es bleiben dann noch 6,075 Grammen Chlornatrium. Darin sind enthalten (39,65 Procent =) 2,408 Natrium und (60,34 Procent =) 3,655 Chlor.

Addirt man die oben für Chlormagnesium, Chlormangan, Chlorkalium, Chloralumium berechneten Mengen Chlor zu den eben berechneten 3,655 Grammen Chlor, so kommen die bei h berechneten 10,658 Grammen Chlor bis auf einen kleinen Verlust, der in die Decimalen trifft und bei verwickelten Analysen wie diese nicht zu vermeiden ist, heraus. Eben so con-

trolirt sich das berechnete Natrium, wenn es in die disponible Menge Chlor zu Chlornatrium, Jod zu Jodnatrium und Quellsäure zu quellsaurem Natron stöchiometrisch vertheilt wird.

Da dem Brom oben bei h noch keine bestimmte Basis zugetheilt worden ist und sich ohnediess ein kleines Deficit an Natrium ergiebt, so wird das Brom als Brommagnesium aufzuführen sein.

Uebersicht des Analyseresultates mit dem Salz bei B.

Die Verbindungen der Haloïde mit elektro-positiven Körpern, als Haloïdmetalle gedacht.		Die Haloïde, als Wasserstoffsäuren und ihre Basen als Oxyde gedacht.	
Harz	0,006	Harz	0,006
org. Materie	0,016	org. Materie	0,016
Chlornatrium	14,275	Salzsaures Natron	16,462
Jodnatrium	0,050	Hydriodsaures Natron	0,052
Quellsäure an Natr. geb.	0,049	Quellsäure an Natr. geb.	0,049
Brommagnesium	0,009	Hydrobroms. Magnesia	0,011
Protochlormangan	0,538	Salzs. Manganoxydul	0,633
Chloralumium	0,146	Salzsaure Alaunerde	0,178
Chlormagnesium	8,643	Salzsauré Magnesia	10,278
Chlorkalium	0,109	Salzsaures Kali	0,125
	23,841.		27,810.

Anmerkung. Dieser Theil der Analyse verdient verglichen zu werden mit der Analyse des Wassers vom todten Meer. G. G. Gmelin (naturwissenschaftliche Abhandlungen 1. 333. Tübingen) fand in 100 Theilen desselben:

Chlormagnesium	11,773	Chloralumium	0,089
Brommagnesium	0,439	Chlorcalcium	3,214
Chlornatrium	7 077	Schwefelsauren Kalk	0,052
Chlorkalium	1,673	Chlorammonium	0,007.

C. Untersuchung der in Alkohol unlöslichen, aber in Wasser löslichen Theile.

a) Das in Alkohol unlösliche, 33,270 Grammen schwere, bei B. b. bei Seite gelegte Salz löste sich bis auf einen kleinen Rückstand in Wasser auf, nachdem letzterer mit vielem Wasser digerirt ward, um den vorhandenen Gips in Auflösung

zu bringen. Ungelöst blieb eine weissgraue zum Theil pulverige Substanz, welche, auf dem Filter gesammelt und scharf getrocknet, 3,343 Grammen wog. Sie wurde einstweilen bei Seite gelegt.

b) Die Salzauflösung mit den Waschwassern bei a wurde zur Trockne abgedampft. Während des Abdampfens krystallisirte Gips aus der Flüssigkeit, welcher aber darin gelassen wurde.

Der trockne Salzrückstand wurde noch einige Stunden lang im heissen Sandbade zum Trocknen gelassen und wog dann 28,796 Grammen. Dieses Salz wurde mit dem Duplum seines Gewichts Wasser digerirt, das Gelöste abgegossen, das Ungelöste nur mit halb so viel Wasser als vorher digerirt und die mit Salz gesättigte Flüssigkeit zu der ersten Digestionsflüssigkeit gegeben. Das, was jetzt noch zurückblieb, wurde mit einer Mischung aus Wasser und Weingeist im Verhältniss wie 3 : 1 vollends von allem Auflöslichen erschöpft.

Es hinterblieben 2 verschiedenartige Substanzen: eine weisse, körnige, schwere und eine schmuzigweisse, voluminöse leichte Substanz. Letztere wurde durch Schlämmen mit schwachem Alkohol von ersterer getrennt und beide für sich auf Filtern gesammelt. Die weisse körnige Substanz wog, scharf getrocknet, 0,795 Grammen, löste sich in vielem Wasser völlig auf, gab mit Chlorbarium sowohl als mit oxalsaurem Kali einen weissen Niederschlag und war somit schwefelsaurer Kalk, Gips.

Die mit dem Gips vergesellschaftet gewesene voluminöse Substanz war in Wasser und Säuren unlöslich und war Kieselerde; sie wurde geglüht weiss und wog dann 0,092 Grammen.

c) Die von Gips und Kieselsäure befreite Salzlösung wurde zur Abscheidung der Schwefelsäure und etwa vorhandenen Carbonsäure so lange mit essigsaurem Baryt versetzt, als noch eine Trübung erfolgte. Der gewaschene Niederschlag wog geglüht 44,002 Grammen.

Da in dem schwefelsauren Baryt 34,37 Procent Schwefelsäure enthalten sind, so wird obige Menge 15,132 Grammen der letzteren entsprechen. Um den Barytniederschlag auf etwa mit gefällten kohlensauren und phosphorsauren Baryt zu prüfen,

wurde derselbe mit Salzsäure digerirt; es war hierbei kein Aufbrausen zu bemerken und die salzsaure Flüssigkeit gab weder durch Uebersättigung mit Ammoniak noch auf Zusatz von Schwefelsäure eine merkliche Trübung zu erkennen. Der Barytniederschlag zeigte daher blos Schwefelsäure an und aus der Abwesenheit der Kohlensäure ist zu folgern, dass kein in Wasser lösliches kohlensaures Alkali, namentlich kein kohlensaures Natron, anwesend sei und dass die alkalische Reaction der gekochten Soole nur von kohlensauren erdigen Alkalien, welche noch gelöst waren, herrührte.

d) Zur Abscheidung des etwa noch vorhandenen Rückhalts an Salzsäure wurde die vom Barytniederschlag getrennte Flüssigkeit mit Silberacetat versetzt und ein Niederschlag von Chlorsilber erhalten, welcher, gewaschen, getrocknet und im Porcellanlöffel geschmolzen, 5,565 Grm. wog und noch 2,273 Grm. Chlornatrium anzeigt.

e) Nachdem die Flüssigkeit bei d. durch Schwefelsäure und Salzsäure von den Basen der Reagentien, Baryt und Silberoxyd, vorsichtig gereinigt, filtrirt und gehörig mit Ammoniak neutralisirt war, wurde sie mit Ammoniakoxalat versetzt, wovon aber keine Trübung entstand; es war somit durch das Verfahren bei b. aller Gips zurückgehalten worden.

Es wurde daher, nachdem nach einigen Stunden noch keine Trübung in der Flüssigkeit entstanden war, die Magnesia mit Ammoniaksubphosphat abgeschieden. Der durch Wasser, das mit dem Reagens versetzt war, gewaschene und getrocknete Niederschlag wog nach schwachem Glühen desselben 8,255 Grm. und entspricht (zu 40 pCt.) 3,302 Grm. Magnesia.

f) Nach Entfernung der vom Reagens vorhandenen Phosphorsäure durch Bleioxydacetat wurde die Flüssigkeit abgedampft, das erhaltene essigsaure Salz im Silbertiegel geglüht und die nunmehrigen Carbonate wieder in Wasser gelöst, absichtlich mit Salzsäure neutralisirt, wieder zur Trockne abgedampft, das Inspissatum im gewogenen Silbertiegel geglüht und, noch warm gewogen, 15,138 Grm. schwer gefunden.

Das in Wasser wieder gelöste Salz wurde mit Chlorplatin versetzt, womit vorläufig kein Niederschlag entstand; nach dem Eintrocknen der Flüssigkeit und Wiederauflösen des Salzes in schwachem Alkohol blieb aber ein wenig Chlorplatinkalium zu-

rück, dessen Gewicht jedoch augenscheinlich so gering war, dass dessen entsprechendes Kaligewicht kaum in die 3te Decimale gekommen wäre; es wurde sofort vernachlässigt und gehörte ohne Zweifel noch als ein Antheil zu den in Rückhalt gebliebenen salzsauren Salzen. Schwefelsaures Kali ist demnach nicht vorhanden und das oben bei f. behandelte Salz enthält blos Natron als Base.

Von den erhaltenen 15,138 Grammen Chlornatrium bei f. sind nun die oben bei d. berechneten 2,273 Grm. abzuziehen, dann bleiben (15,138 — 2,273 =) 12,865 Grm. und der Natrongehalt dieser 12,865 Grm. Chlornatrium müsste gerade hinreichen, um denjenigen Antheil Schwefelsäure zu neutralisiren, welcher übrig bleibt von jenem, welcher die gefundenen 3,302 Grm. Magnesia sättigt, wozu nun 6,405 Grm. Schwefelsäure erforderlich sind.

Der oben bei c. nachgewiesenen Schwefelsäure sind 15,132 Grammen; 6,405 davon abgezogen, bleiben 8,727 Grm. Schwefelsäure; diese bedürfen zu ihrer Sättigung 6,805 Grm. Natron. Nun sind in den 12,865 Grm. Chlornatrium 5,109 Grm. Natrium; mit Sauerstoff giebt diess 6,812 Grm. Natron: es ist folglich die erforderliche Quantität Natron für 8,727 Grammen Schwefelsäure ziemlich genau vorhanden.

Gegeben sind also 15,532 Grm. wasserfreies schwefelsaures Natron und 9,707 Gramm. wasserfreie schwefelsaure Magnesia; diess giebt (mit 51 pCt. Wasser) 19,810 Grammen krystallisirtes Bittersalz und (mit 55,77 pCt. Wasser) 34,212 Grammen krystallisirtes Glaubersalz.

D. Untersuchung der in Wasser und Alkohol unlöslichen Theile.

a) Der bei C. a. verbliebene unlösliche Antheil, 3,343 Grammen schwer, wurde mit verdünnter Salzsäure übergossen, worin sich derselbe bis auf einen schwärzlichen Rückstand auflöste, und zwar unter heftigem Brausen. Das, was sich nicht lösen wollte, wurde gewaschen und einstweilen bei Seite gelegt.

b) Die filtrirte salzsaure Auflösung war etwas gelb gefärbt und wurde, zur Verjagung der überschüssigen Säure, zur Trockne inspissirt, das erhaltene Salz stark erhitzt, dann wieder in Wasser gelöst. Die Lösung war, gegen Erwarten,

mit einer ziemlichen Menge brauner flockiger Materie vermengt; sie wurde durch's Filter getrennt. Diese Substanz war schlüpfrig wie frisch gefälltes Eisenoxyd und trocknete zu einer graubraunen zerreiblichen Masse ein; sie wog in diesem Zustande 0,136 Grammen.

Da ich mir nicht zu deuten wusste, was diess für eine Substanz sein könne, dieselbe aber vorher in Salzsäure gelöst gewesen war, so übergoss ich dieselbe wieder mit Salzsäure; sie löste sich darin auf bis auf einen flockigen chocolatebraunen Körper, der durch's Filter getrennt wurde und nichts Anderes war als Berzelius's Quellsatzsäure; sie löste sich nicht in Salzsäure, wohl aber in Kalilauge, und wurde aus letzterer durch Salzsäure unverändert wieder ausgefällt.

Die von der Quellsäure getrennte Flüssigkeit war noch etwas gefärbt; sie wurde mit einem Ueberschuss von Aetzkali versetzt, weil ich aus der ursprünglich schlüpfrigen Beschaffenheit, in welcher sich die Substanz producirt hatte, auf Gegenwart von Thonerde schloss. Das Kali brachte einen voluminösen, weissen, ins Röthliche schielenden Niederschlag hervor, der sich aber in einem Uebermaass des Fällungsmittels auch in der Hitze nicht wieder auflösen zu wollen schien. Nach Abscheidung des Niederschlags wurde die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorammonium gekocht, es schied sich aber hierdurch keine Thonerde aus der Flüssigkeit ab.

Etwas von dem auf dem Filter befindlichen Niederschlag wurde nun im Platinlöffel (da derselbe vom Platindrahte absprang) geglüht; er nahm eine gelbe Farbe an und liess in dieser Hinsicht auch auf Eisen muthmaassen, wiewohl — in Betracht, dass die Substanz ursprünglich aus einer salzsauren Flüssigkeit sich getrennt hatte — hierüber Zweifel obwalteten.

Um deshalb Gewissheit zu erhalten, wurde der Niederschlag in Salpetersalzsäure aufgelöst, die Auflösung wieder abgedampft und, wieder in Wasser gelöst, filtrirt. Kali brachte wieder den gelblich-weissen copiösen Niederschlag hervor; dieser wurde nun sammt der Flüssigkeit mit Chlorammonium gekocht; der ganze Niederschlag löste sich nach und nach auf, ein Beweis, dass wenigstens der grösste Theil des Niederschlags aus Magnesia bestand. Allein neben dieser Base musste

noch eine andere dasein, und zwar eine gelb gefärbte, und dieses war ein kleiner Antheil Eisenoxyd; denn die durch Chlorammonium bewirkte Auflösung gab mit Eisencyankalium einen blauen Niederschlag.

Ich werde hiernach berechtigt sein, die hier untersuchte braune Substanz als eine Mischung von viel quellsaurer Magnesia und wenig quellsaurem Eisenoxydul, mit dem Gewicht von 0,136 Grammen, aufzuführen; als quellsaure, und nicht quellsatzsaure Verbindungen, weil dieselben wahrscheinlicher als erstere im Wasser zugegen waren.

Die Erscheinung dieser Substanzen unter obigen Umständen kann wohl nicht anders als dadurch erklärt werden, dass man annimmt, diese quellsauren Verbindungen waren als lösliche neutrale Salze in die salzsaure Auflösung übergegangen. Durch das Inspissiren der Flüssigkeit und scharfes Erhitzen des trocknen Salzes wurden diese quellsauren Verbindungen nicht allein in quellsatzsaure, sondern auch in basisch quellsatzsaure Verbindungen modificirt; als solche waren sie unlöslich geworden und mussten folglich beim Wiederauflösen des Salzes sich als unlöslich abscheiden. Die Salzsäure aber, womit dieselben dann behandelt wurden, bemächtigte sich der Basen und machte einen Theil der Quellsatzsäure in jenen chocolatebraunen Flocken frei.

c) Die bei b. von den quellsauren Verbindungen getrennte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak versetzt, womit eine geringe Trübung entstand, die jedoch auf Zusatz von Chlorammonium wieder verschwand. Phosphorsaurer Kalk ist hiernach nicht vorhanden, auch keine Thonerde.

Durch Zusatz von Schwefelammonium wurde aber jetzt noch etwas Schwefelmangan abgeschieden und durch Erhitzen der Flüssigkeit vollständig als dunkelgelber Niederschlag getrennt, dieser auf dem Filter mit schwefelammoniumhaltigem Wasser gewaschen, dann in Salzsäure gelöst und daraus mit Kalicarbonat gefällt. Das so erhaltene weisse Manganoxydulcarbonat wog getrocknet 0,006 Grm. und ist als solches aufzuführen.

d) Aus der Flüssigkeit von c. wurde nun durch Kalibioxalat der Kalk gefällt. Das erhaltene gewaschene und getrocknete Kalkoxalat wog 2,780 Grm. und entspricht (zu 66,66 Procent) 1,853 Grammen Kalkcarbonat.

e) Aus der vom Kalk geschiedenen Flüssigkeit wurde durch Ammoniaksubphosphat noch ein Niederschlag von Ammoniakmagnesiaphosphat, 1,040 Grm. schwer, erhalten, das nach dem Glühen 0,485 Grm. Magnesiaphosphat zurückliess und 0,194 Grm. Magnesia anzeigt, diese aber (mit 51,69 Procent Carbonsäure) 0,294 Grm. Magnesiacarbonat.

f) Der bei a. zurückgelegte schwärzliche Rückstand war nun noch zu untersuchen; derselbe wog getrocknet 0,870 Grm. und, da seine Farbe wieder Quellsäure vermuthen liess, wurde er mit Kalilauge erhitzt; es wurde auch wirklich eine braune Auflösung erhalten und durch Uebersättigung der Flüssigkeit wieder der mehr erwähnte chocolatebraune flockige Niederschlag von Quellsatzsäure erhalten.

Das, was die Kalilauge ungelöst liess, war noch gefärbt, wurde aber sofort geglüht, nahm dadurch eine grauweisse Farbe an, verhielt sich wie Kieselerde und wog 0,848 Grm.; folglich war das Gewicht der damit vergesellschaftet gewesenen organischen Substanz, die ich als Quellsatzsäure aufführen muss, 0,022 Grammen.

Uebersicht des Analyse-Resultates von C. und D.

Schwefelsaurer Kalk	0,795	
Kieselsäure (von C. b. u. D. f.)	0,940	
Salzsaures Natron	2,621	
Schwefelsaures Natron	15,532	= 34,212 kryst. Glaubersalz
Schwefelsaure Magnesia	9,707	= 19,810 kryst. Bittersalz
Quellsäure, an Magnesia und etwas Eisen gebunden	0,136	
Manganoxydulcarbonat	0,006	
Kalkcarbonat	1,853	
Magnesiacarbonat	0,294	
Quellsatzsäure	0,022	
	31,906	
Analysirte Salzmasse von B.	27,808	
	59,714	
Gesammtverlust	0,838	
	60,552	trocken
Hydratwasser	2,569	
	63,121	im Hydratzustande.

Generalübersicht des Analyse-Resultates.

	In 1000 Theilen.	In 16 Unzen – Grane.
Salzsaures Natron (von B. e. u. l. u. C. d.)	3,333	25,443
Schwefelsaures Natron	2,713	20,737
Schwefelsaure Magnesia	1,695	12,938
Salzsaure Magnesia	1,795	13,704
Salzsaures Kali	0,021	0,166
Salzsaures Manganoxydul	0,110	0,840
Salzsaure Alaunerde	0,031	0,237
Schwefelsaurer Kalk	0,121	1,060
Kohlensaurer Kalk	0,323	2,470
Kohlensaure Magnesia	0,051	0,392
Hydriodsaures Natron	0,008	0,066
Hydrobromsaure Magnesia	0,001	0,014
Kohlensaures Manganoxydul	0,001	0,008
Kieselsäure (von C. b. und D. f.) . .	0,164	0,253
Quellsaure Magnesia mit Spur quells. Eisens	0,023	0,181
Quellsäure, an unbestimmte Basen gebunden (B. g. und D. f.)	0,012	0,092
Organische Materie (B. d.)	0,002	0,124 Kohlensäure
Harz, in Alkohol und Aether löslich .	0,001	
Verlust sammt Hydratwasser	0,620	
Wasser	988,975	3 K. Z
	1000,000.	

Schlussbemerkungen.

Die hier gegebene Uebersicht des Analyse-Resultates von der Friedrichshaller Soole mag den Beweis abgeben, dass dieses Mineralwasser, bezüglich seiner chemischen Zusammensetzung, eins der complicirtesten ist, die wir bis jetzt kennen.

Versucht man es, dieses Soolenwasser mit irgend einem der vielen Mineralwässer zu vergleichen, so findet man, dass sich dasselbe eigentlich mit keinem derselben gut vergleichen lässt. Für die meisten Mineralwässer fehlen aber dazu auch die

nach dem neueren Standpunct der Wissenschaft veranstalteten Analysen.

Soll zwischen dem Friedrichshaller Soolenwasser und einem andern Mineralwasser ein Vergleich gewagt werden, so dürfte dazu das Püllnaer Bitterwasser am geeignetsten sein, doch ist der Salzgehalt des Friedrichshaller Wassers quantitativ geringer; ein besserer Vergleich kommt heraus, wenn man sich Püllnaer Bitterwasser und Seewasser zusammengemischt denkt, aber auch hier fehlt es an der verhältnissmässigen Quantität der gegebenen Hauptsalze.

Gesetzt aber, das Friedrichshaller Wasser sollte als Ersatzmittel für Seewasser als Bad gebraucht werden und man wünschte dasselbe von der Stärke (dem specifischen Gewichte) des Seewassers, so kann diesem Verlangen in so fern Genüge geleistet werden, als man gegebenenfalls nur eine zu bestimmende Quantität des auf der Saline in Massen vorräthigen Kochsalzes in dem Badewasser aufzulösen hätte. Auch kann zu dem Behuf gradirte Soole genommen werden. Wenn man übrigens in Zweifel stellt, ob das Friedrichshaller Wasser auch innerlich genommen werden könne, weil es wenig Kohlensäure in seiner Mischung habe, so habe ich einzuwenden, dass fast alle bekannten Bitterwässer, wie Saidschütz, Püllna, auch nicht mehr oder sehr wenig mehr Kohlensäure haben und doch fast blos innerlich angewendet werden, häufig mit dem glänzendsten Erfolge.

XLVII.

Ueber das eisenhaltige Kupferhydrosilicat aus Sibirien.

Von

A. Damour.

(Annales des Mines, troisième série, tome XII. 5te Lieferung, 1837. S. 241.)

Dieses Mineral besteht aus amorphen Massen von dunkelbrauner Farbe, und es laufen nach allen Richtungen kleine Adern von grünem kohlensaurem Kupfer und von dunkelgrünem Kupferhydrosilicat durch dasselbe. Sein Pulver besitzt eine gelbe, ins Braune fallende Farbe; es ist zerbrechlich und man

kann es mit einer Stahlspitze leicht ritzen. Bis zum Rothglühen in einer verschlossenen Röhre erhitzt, entwickelt es viel Wasser, wobei es ungefähr 20 Procent seines Gewichts verliert. Nach dieser Operation lässt es sich vom Magnet anziehen. Auf Kohle der Flamme des Löthrohres ausgesetzt, bleibt es unschmelzbar, löst sich zum Theil in dem Phosphorsalze auf, welches es blaugrün färbt, und hinterlässt ein Kieselskelett. Concentrirte Salzsäure greift es leicht an. Die Kieselerde bleibt allein unlöslich und setzt sich in leichten Flocken ab.

Ich stellte mit diesem Mineral zwei Analysen an, die erste mit einem, die zweite mit zwei Grammen. Sie gaben mir folgende Resultate:

1ste Analyse.			2te Analyse.	
		Sauerstoff.		
Kieselerde	0,177	0,091951	Kieselerde	0,364
Kupferoxyd	0,120	0,024208	Kupferoxyd	0,245
Eisenoxyd	0,492	0,150854	Eisenoxyd	1,050
Wasser	0,206	0,183111	Wasser	0,410
	0,995.			2,069.

Das Wasser wurde besonders bei einer Quantität von 1 Gramm bestimmt. Ich traf mit der in Rede stehenden Substanz eine genaue Auswahl, indem ich mich einer Loupe bediente, um die sichtbare Beimengung von kieselsaurem oder kohlensaurem Kupfer zu entfernen.

Das Mineral wurde in kleinen Stücken unter einer Glocke getrocknet, welche über einer mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Schale stand. Nachher wurde es in einem bedeckten Platintiegel gewogen, darauf mit Vorsicht der Rothglühhitze ausgesetzt. Bei dieser Operation verlor es 0,206 Gr.

Ehe die Mengen der anderen Bestandtheile des Minerals bestimmt wurden, suchte ich mich zu überzeugen, ob das darin enthaltene Eisen sich als Eisenoxydul oder als Eisenoxyd darin befände. Ich löste daher mittelst verdünnter Salzsäure einen Theil der Substanz auf, der auf den Boden eines genau anschliessenden und mit Kohlensäure zuvor angefüllten Ballons gebracht wurde. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt, das von Luft befreit war, und das Zusetzen einiger Tropfen Kaliumeisencyanid erzeugte darin einen ziemlich reichlichen Niederschlag von gelber, ins Grüne schielenden Farbe. Dieser

kam fast ganz von der Anwesenheit des Kupferoxydes her, seine grünliche Farbe aber liess vermuthen, dass sich Berlinerblau gebildet habe, das von der Anwesenheit einer kleinen Menge Eisenoxydul herrühre. Ein anderer Theil der Substanz wurde unter den nämlichen Vorsichtsmaassregeln in Salzsäure aufgelöst, darauf mit Chlorgoldnatrium gemischt. Ich konnte darin keine merkliche Spur von reducirtem Golde entdecken. Diese Resultate leiteten mich zu dem Schlusse, dass das Eisen sich in diesem Minerale als Eisenoxyd vorfinde, das wahrscheinlich einige Spuren von Eisenoxydul enthalte.

Ein Gramm trockenes Pulver des Minerals wurde darauf in concentrirter Salzsäure aufgelöst, die Auflösung bis zur Trockne abgedampft und wieder mit schwacher Salzsäure behandelt und filtrirt. Es blieben 0,177 Gr. Kieselerde zurück. Die filtrirte Flüssigkeit wurde der Wirkung eines Stromes Schwefelwasserstoff unterworfen. Der erhaltene aus Schwefelkupfer bestehende Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, das mit Schwefelwasserstoff geschwängert war, und darauf getrocknet. Wieder in Salpetersäure aufgelöst und in der Wärme durch Aetzkali gefällt, gab er 0,120 Gr. Kupferoxyd.

Die Flüssigkeit, aus der das Kupferoxyd ausgeschieden war, wurde langsam abgedampft, mit einigen Tropfen Salpetersäure erhitzt und durch Ammoniak gefällt. Das Eisenoxyd wurde lange gewaschen, nachher getrocknet und bei dem Zutritte der Luft bis zum starken Rothglühen erhitzt. Seine Menge belief sich auf 0,492 Gr.

Könnte man den Sauerstoff des Kupfer- und Eisenoxydes vereinigen, so würde man beinahe folgendes sehr einfache Verhältniss haben:

Sauerstoff der Kieselerde	0,091951		1
Sauerstoff des Kupferoxydes	0,024208	0,175062	2
Sauerstoff des Eisenoxydes	0,150854		
Sauerstoff des Wassers	0,183111		2.

Da aber diese beiden Oxyde nicht die nämliche Formel haben, so lässt sich schwerlich eine Verbindung wie diese annehmen. Verbände man dagegen das ganze Eisenoxyd mit der Menge Wasser, die erforderlich ist, um die unter dem Namen Limonit bekannte Species auszumachen, so hätte man:

Eisenoxyd	0,492
Wasser	0,092
Limonit	0,584.

Es würde nur noch übrig bleiben, das übrige Wasser mit der Kieselerde und dem Kupferoxyde zu verbinden, und man würde folgendes Verhältniss haben:

			Verhältnisse:
Kieselerde	0,177	0,091951	4
Kupferoxyd	0,120	0,024208	1
Wasser	0,115	0,102221	4
	0,412.		

Dieses Mineral würde dann die innige Verbindung des Limonites mit einem wasserhaltigen Kupferoxydsilicate von einer neuen Formel darbieten. Wie dem auch sei, so schien es mir eine besondere Species ausmachen zu müssen.

XLVIII.

Ueber das cadmiumhaltige Schwefelzink aus der Grube von Nuissière bei Beaujeu (Departement Rhône).

Von

A. Damour.

(Annales des Mines, troisième série, tome XII. 5te Lieferung. 1837. S. 245.)

Die Anwesenheit von Cadmium in gewissen Zinkmineralien aus Schlesien, Böhmen und Britannien ist schon verschiedene Male dargethan worden. Alles lässt glauben, dass dieses Metall an vielen andern Orten sich findet. Unter den verschiedenen mineralischen Substanzen, die Danhauser aus der Bleigrube von Nuissière bei Beaujeu mitbrachte, machte dieser Naturkundige mich auf eine Blende von röthlicher Farbe aufmerksam, die bald in Krystallen war, bald Adern in Quarz bildete und aus deren Aussehen er vermuthete, dass sie ein von dem Zink verschiedenes Metall enthalten könnte. Ein vor dem Löthrohre mit einigen Stücken des Minerals vorgenommener Versuch gestattete mir bald, darin die Anwesenheit von Cadmium zu erkennen.

Um zu wissen, in welchen Verhältnissen dieses Metall darin enthalten sei, löste ich 5 Grammen in einer Mischung von Schwefel- und Salpetersäure auf. Die Auflösung, welche sehr sauer und durch Filtriren vom Schwefel geschieden war, wurde mit Wasser verdünnt und der Wirkung eines Stromes Schwefelwasserstoff unterworfen. Als die Flüssigkeit mit diesem Gase gesättigt war, wurde der entstandene bräunlich-gelbe Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gewaschen und in Salzsäure aufgelöst. Die filtrirte und durch kohlensaures Ammoniak im Ueberschusse gefällte Auflösung gab ein weisses Cadmiumhydrat, das, gewaschen und geglüht, 0,065 Grm. bräunlich-gelbes Cadmiumoxyd liess. Die ammoniakalische Flüssigkeit hat eine etwas blaue Farbe. Ich goss einige Tropfen Schwefelwasserstoffammoniak hinzu, welche die Bildung eines geringen schwarzen Niederschlages bewirkten, der ganz aus Schwefelkupfer bestand.

Die saure Auflösung, von dem Schwefelcadmium geschieden, enthielt nur Zinkoxyd und eine kleine Menge Eisenoxydul. Ich hielt es daher nicht für nöthig, die Mengen dieser beiden Oxyde zu bestimmen.

Die cadmiumhaltige Blende von Nuissière zeigt sich auf ihrem frischen Bruche kleinblätterig und von rothbrauner Farbe, ihre im Allgemeinen sehr kleinen Krystalle sind regelmässige Octaëder oder Rhombendodekaëder. Wird sie gepulvert, so giebt sie einen deutlichen Schwefelwasserstoffgeruch von sich. Auf Kohle der Flamme des Löthrohres ausgesetzt, umgiebt sie sich mit einem bräunlichen Ringe (dem Anzeichen von Cadmium). Uebrigens bietet sie alle Charaktere der Blenden dar. Sie bildet Adern in einer quarzigen Gangart und kommt mit schwefelsaurem Baryt und mit kleinen Mengen Kupferkies verbunden vor, so dass es schwer ist, sie völlig davon abzusondern.

Nach dem vorhergehenden Versuche würde sie in 100 Theilen 1,136 Cadmium enthalten.

XLIX.

Chemische und mikroskopische Untersuchung einiger vulcanischen Aschen.

Von

DUFRENOY, Oberbergingenieur.

(Annales des Mines, troisième série, tome XII. 5te Lieferung. 1837. S. 355.)

Die Laven zeigen äussere Charaktere, die oft so analog sind, dass es schwer ist, sie von einander zu unterscheiden. Sie sind alle grau, blasig und werden durch die Vereinigung kleiner Krystalle gebildet, die vornehmlich der Ordnung der Feldspathe angehören. Untersucht man jedoch die Laven mit Aufmerksamkeit, so erkennt man, dass sie häufig aus verschiedenen Elementen zusammengesetzt sind, so dass ihre Natur wirklich sehr veränderlich ist. Dieser Unterschied ist von der Art, dass vielleicht jeder Vulcan eine besondere Lava erzeugt.

Die undeutliche Krystallisation der Laven und die Schwierigkeit, ihre Elemente zu erkennen, selbst wenn eine langsame Erkaltung diesen Gesteinen gestattete, ein krystallinisches Gefüge anzunehmen, sind die Hindernisse, welche bis jetzt einer genaueren Bestimmung ihrer Natur im Wege standen.

Das Gefüge der Laven ändert sich mit der Neigung des Bodens, auf dem sie in den festen Zustand übergingen. Dieser Unterschied übt einen nur schwachen Einfluss auf ihre Zusammensetzung aus, und die, welche bei demselben Ausbruche herausströmen, sind fast immer gleichartig, und, wenn man das Pulver einer von verschiedenen Theilen eines Stromes genommenen Lava vor dem Mikroskope vergleicht, so ist man über die ihrer ganzen Länge nach bestehende Identität erstaunt. Diese Identität zeigt sich indessen nicht so vollständig bei verschiedenen Strömen desselben Vulcans. Aus dieser Beschaffenheit ergiebt sich, dass die chemische Analyse der Laven, wenn sie auch ihre Zusammensetzung nicht genau angiebt, immer Interesse darbietet und dass sie schätzbare Anzeichen giebt, vermöge deren in vielen Fällen die Producte der verschiedenen Vulcane von einander unterschieden werden können.

Um zu wahrscheinlichen Resultaten zu gelangen, müssen zahlreiche Analysen angestellt werden, und mit Laven, die von verschiedenen Puncten genommen wurden. Die Zusammensetzung im Allgemeinen muss untersucht werden, und bei der Analyse der Felsarten darf man nicht, wie bei der der reinen Mineralien, bestimmte Proportionen erwarten.

Unter den Producten der Vulcane ist der von ihnen ausgeworfene feine Sand, den man im Allgemeinen mit dem Namen Asche bezeichnet, am interessantesten zu untersuchen. Die Isolirung der Theilchen gestattet, diesen Sand nach einander Operationen zu unterwerfen, welche den Vortheil darbieten, die Analysen zu fractioniren, und wenn man sie abwechselnd den chemischen Reactionen und der mikroskopischen Untersuchung unterwirft, so gelangt man oft dazu, die meisten Elemente, aus denen sie bestehen, von einander zu scheiden.

Die Vergleichung dieses natürlichen Pulvers mit dem, welches man durch Reiben der Laven erhält, zeigt ausserdem, dass diese Auswürflinge, die dem Anscheine nach eine von den andern Producten der Vulcane so abweichende Natur besitzen, doch fast mit ihnen identisch sind. Die Aschen bieten selbst einen grossen Vortheil dar, welcher von der Art abhängt, wie sie sich wahrscheinlich gebildet haben. Die Körner, aus denen sie bestehen, sind fast immer deutliche Mineralien, während das durch das Reiben der Felsarten erzeugte Pulver oft aus Körnern besteht, welche aus mehreren Mineralien zusammengesetzt und oft eine Wiederholung des Probestückes im kleinern Maassstabe sind. Die Isolirung der Mineralien, welche die Asche ausmachen, erlaubt, das specifische Gewicht zur Trennung zu benutzen. Durch dieses Verfahren können leicht gewisse Substanzen, wie der Pyroxen, abgeschieden werden.

Aus dieser eigenthümlichen Beschaffenheit der vulcanischen Aschen vermuthe ich, dass sie vielmehr das Resultat einer gestörten Krystallisation sind, die unter dem Einflusse einer starken Bewegung erfolgte, wie der zur Fabrication des Pulvers bestimmte Salpeter, als das Product der Zerkleinerung der Laven in dem Krater der Vulcane. Ihr Ganzes stellt im Allgemeinen nicht weniger die Zusammensetzung der Laven dar.

Von den Vulcanen von Guadeloupe ausgeworfene Asche. Die Vulcane dieser Insel befinden sich nicht mehr in voller

Thätigkeit, jedoch werfen sie von Zeit zu Zeit Asche in beträchtlicher Menge aus. Biot überreichte der Akademie der Wissenschaften in ihrer Sitzung vom 3. Mai 1837 Asche, die in den Jahren 1797 und 1836 (den 3. December) ausgeworfen wurde, so wie ein Pulver, welches von einem Schlammausbruche desselben Vulcanes herkam, welcher den 12. Februar 1837 sich ereignete. Elie de Beaumont hat bereits mit diesen Aschen einige Versuche angestellt, und ich selbst unterwarf sie einer vorläufigen Untersuchung, deren Resultat der Akademie der Wissenschaften in ihrer Sitzung vom 15. Mai 1837 mitgetheilt wurde. Diese ersten Versuche, welche in der Analyse der in den Säuren löslichen Theile dieses Sandes bestanden, zeigten, dass es interessant sei, ihre Zusammensezzung zu erkennen. Ich nahm daher diese Arbeit wieder vor und habe jene Producte vollständig analysirt. Die zwei Aschen von 1797 und 1836 so wie der Sand des Schlammausbruches von 1837 zeigten eine grosse Analogie in der Zusammensetzung und den mineralogischen Charakteren. Diese Thatsache schien mir darum interessant zu sein, weil sie die Meinung bestätigt, dass die Producte derselben Vulcane, zuweilen hinsichtlich ihres Aussehens so verschieden, doch dieselbe Natur besitzen und dass die Modificationen des Gefüges, durch welche sie sich unterscheiden, am gewöhnlichsten von den Umständen abhängen, unter deren Einflusse sie in den festen Zustand übergegangen sind.

Asche von 1797. Diese Asche ist sehr fein, hat eine dunkelgraue Farbe, einen adstringirenden, süsslichen, deutlichen Geschmack, welcher von einer Beimischung von Salzen herrührt.

Unter dem Mikroskope untersucht, zeigt sie eine Zusammensetzung aus zwei verschiedenen Elementen. Das am reichlichsten vorhandene bildet eckige sehr glasige Körner. Einige von diesen Körpern sind irisirend und zeigen das Phänomen der farbigen Ringe, eine Eigenschaft, welche anzeigt, dass sie sehr blätterig sind. Uebrigens besitzt keiner dieser Körper eine deutliche Gestalt und deutliche Spaltbarkeit.

Das zweite Element ist milchweiss; obgleich ganz krystallinisch, zeigt es doch keine Spur von Krystallisation.

Vor dem Löthrohre schmilzt diese Asche zu weissem Email, etwas leichter als der glasige Feldspath.

Auf einer Porcellanscheibe getrocknet, verlieren sie 8 bis 10 Procent hygrometrisches Wasser.

Der Magnet zeigt darin die Anwesenheit von titanhaltigem Eisenoxydul. 22,75 Gr. dieser Asche gaben davon 0,0135 Gr., was 0,58 auf 1000 Theile entspricht.

Da der adstringirende Geschmack die Anwesenheit von Salzen anzeigte, so untersuchte ich sie, indem ich die Asche mit destillirtem Wasser kochte. Ich fand, dass sie davon 2,42 Procent enthielten, die ungefähr aus $\frac{2}{3}$ schwefelsaurem Kali und Thonerde und aus $\frac{1}{3}$ schwefelsaurem Eisen und Kalk bestanden. Durch die genauesten Versuche konnten darin keine Chlorüre aufgefunden werden.

Schwefel- und Salzsäure, beide concentrirt und siedend, greifen diese Asche sehr stark an. Die Untersuchung des Rückstandes unter dem Mikroskope zeigt, dass die milchweissen Körner durch diese Operation völlig aufgelöst werden. Die Auflösung in den Säuren gestattet also nicht allein, die Analyse in zwei Theile zu zerlegen, sondern sie isolirt auch ausserdem die zwei Arten von Körnern, aus denen die Asche besteht, und bietet so das Mittel dar, die Natur jeder derselben zu erkennen.

Nachdem einige vorläufige Versuche mich zu dem eben mitgetheilten Resultate geführt hatten, stellte ich zwei Analysen mit der Asche an, die eine mit 4,205 Gr., die andere mit 4,035 Gr. Um die Wirkung der Säuren zu unterstützen, wurde die Asche mit Sorgfalt gerieben, ob sie gleich schon einen hohen Grad von Feinheit hatte. Ich kochte sie nachher eine halbe Stunde lang mit destillirtem Wasser, welches die Salze auflöste. Als diese Flüssigkeit abgegossen war, setzte ich zu der Asche concentrirte Salzsäure hinzu und kochte diese Mischung mehrere Stunden lang. Als sie vollkommen aufgeschlossen war, filtrirte ich den Rückstand, von dem ich die gallertartige Kieselerde durch Aetzkali sonderte. Ich analysirte die zwei Flüssigkeiten besonders, welche die löslichen Theile der Asche enthielten, verband aber zu einer einzigen Operation die nicht angegriffenen Rückstände, welche 2,36 Gr. und 2,275 Gr. wogen, eben so das die Salze enthaltende Wasser.

Bei dieser ersten Operation fractionirte ich die 8,240 Gr. Asche in vier bestimmte Theile auf folgende Weise:

	Gr.	in 100.
Die in den Säuren unlösliche Substanz	4,635	0,5625
Lösliche Substanz (durch den Unterschied)	2,685	0,3258
Salze	0,200	0,0242
Wasser, in einem andern Versuche erhalten	0,720	0,0875
	8,240	1,0000.

Die salzsauren Flüssigkeiten, zur Trockne abgedampft, gaben Kieselerde. Die Thonerde und das Eisen, durch Ammoniak zusammen gefällt, wurden durch eine Auflösung von Aetzkali isolirt. Das oxalsaure Ammoniak schied den Kalk aus. Endlich wurden die Magnesia und die Alkalien aufgesucht; diese Flüssigkeiten enthielten aber nicht die geringste Spur davon.

Diese zwei Analysen gaben folgende Bestandtheile des in den Säuren löslichen Theiles der Asche:

	1. Analyse. Gr.	2. Analyse. Gr.	Mittel. Gr.	in 100.	Sauerstoff.
Kieselerde	0,801	0,761	0,781	0,5819	0,2923
Thonerde	0,320	0,318	0,319	0,2377	0,1110
Kalk	0,135	0,127	0,131	0,0976	0,0274
Eisenoxydul	0,101	0,093	0,097	0,0722	0,0221
Verlust	0,010	0,017	0,014	0,0106	
	1,367	1,316	1,342	1,0000.	

Um die Analyse des in den Säuren unlöslichen Theiles anzustellen, mischte ich ihn mit fünf Theilen künstlich dargestellten kohlensauren Baryts. Nachher setzte ich ihn einer sehr starken Hitze in einem Platintiegel aus. Die zusammengebakkene Masse wurde mit Salzsäure digerirt, welche durch die Hälfte ihres Volumens Wasser verdünnt war. Eine gewisse Menge von der Substanz war nicht angegriffen worden. Ich sonderte sie daher durch Abgiessen ab, kochte sie nachher mit Aetzkali, um die beigemischte gallertartige Kieselerde zu entfernen. Der nicht angegriffene Rückstand wog 0,452 Gr.

Nachdem ich die Kieselerde durch Abrauchen der salzsauren Flüssigkeit bis zur Trockne erhalten hatte, setzte ich kohlensaures Ammoniak hinzu. Durch dieses Verfahren schied ich nachher die Alkalien von dem Baryt und den andern Substanzen ab, welche die Asche enthält.

Ich behandelte die kohlensauren Salze wieder mit verdünnter Schwefelsäure, der Baryt wurde in schwefelsauren

umgewandelt und war die einzige Substanz, die sich nicht auflöste. Die Thonerde, das Eisen, der Kalk und die Magnesia wurden nach einander nach dem gewöhnlichen Verfahren abgeschieden.

Um die Alkalien zu erhalten, dampfte ich die salzsaure Flüssigkeit, welche sie enthielt, bis zur Trockne ab. Nachher glühte ich die Salze in einer Platinschale. Die alsdann als Chlorüre vorhandenen Alkalien wogen 0,759. Ich schied nachher das Kali und Natron vermittelst des Platinchlorürs ab. Diese Operation gab:

Doppelchlorür von Kali und Platin 1,54 Gr.; hieraus folgt Kali 0,298 Gr.

Natronchlorür (durch den Unterschied) 0,288 Gr.; hieraus folgt Natron 0,154 Gr.

Die Zusammensetzung des in den Säuren unlöslichen Theiles der Asche ist:

	Gr.	in 100.	Sauerstoff.	
Kieselerde	2,598	0,6210	0,3226	10
Thonerde	0,937	0,2241	0,1047	3
Kalk	0,036	0,0085	0,0024	
Magnesia	0,096	0,0231	0,0089	1
Kali	0,298	0,0712	0,0121	
Natron	0,154	0,0368	0,0094	
Nicht angegriffene Substanz	0,452			
Verlust	0,064	0,0153		
	4,635	1,0000.		

Bei Berechnung dieser Analyse in 100 Theilen wurde der nicht angegriffene Theil ausgelassen.

Um die Analyse dieser Asche vollständig zu machen, bleibt noch die Natur der Salze zu untersuchen übrig, die sich im Wasser auflösten. Da frühere Versuche gezeigt haben, dass sie nur schwefelsaure Salze enthielten, so habe ich blos die Basen aufgesucht. Ich fand folgende Zusammensetzung derselben:

	Gr.
Schwefelsaure Thonerde und Kali	0,140
Schwefelsauren Kalk	0,036
Schwefelsaures Eisen (durch den Unterschied)	0,024
	0,200.

Die mikroskopische Untersuchung der der längern Wirkung der Säuren ausgesetzten Asche zeigte, so wie es weiter oben gesagt wurde, dass die milchweissen Körner den löslichen Bestandtheil ausmachen, während die glasigen Körner sich durch dieses Verfahren nicht verändern lassen. Wenn man nun die Analysen dieser zwei Arten von Körnern genauer betrachtet, so ergiebt sich, dass die löslichen Körner einer eigenthümlichen Mineralspecies angehören, deren Formel von der nämlichen Gattung ist wie die des Labradors, in der das Alkali gleichzeitig durch Eisenoxydul und Kalk ersetzt wird. Nimmt man also mit Beudant und Rose an, dass in dem Labrador der Kalk dem Natron isomorph sei, so besteht die Asche von Guadeloupe zum Theil aus dieser Gattung von Labrador. Diese Mineralspecies wird durch die Formel $N\,S_3 + 3\,A\,S$ dargestellt, welche anzeigt, dass die Kieselerde sechsmal so viel Sauerstoff als das Natron und doppelt so viel enthält als die Thonerde. Dieses Verhältniss besteht zwischen den Elementen der milchweissen Körner, wenn man annimmt, dass das Eisen, welches in ihre Zusammensetzung eingeht, als Oxydul darin enthalten sei, was, nach der Farbe dieser Körner zu urtheilen, wahrscheinlich ist. Es würde alsdann dem Kalke isomorph sein und die Summe des Sauerstoffes dieser beiden einatomigen Basen würde 0,0495, fast genau der sechste Theil des Sauerstoffes der Kieselerde, sein. Die Menge der Thonerde ist etwas schwach, es ist aber möglich, dass das Eisen eine kleine Menge davon enthält.

Bei der Analyse der glasigen Körner beträgt das Verhältniss der Sauerstoffmenge zwischen den einatomigen Basen zusammengenommen und der Thonerde 3, wie bei dem Ryacolith; die Menge des Sauerstoffes der Kieselerde ist aber zu gross, denn sie beträgt 10 in den glasigen Körnern, während sie in der von Rose für den Ryacolith angenommenen Formel blos 6 ist.

Wird bei der allgemeinen Analyse der Aschen der Labrador und der Ryacolith an die Stelle ihrer Elemente gesetzt, so sind die Bestandtheile folgende:

Labrador mit Kalk und Eisen zur Basis	0,3259
Ryacolith	0,5568
Titanhaltiges Eisenoxydul	0,0058
Schwefelsaures Kali und Thonerde	0,0170
Schwefelsaurer Kalk	0,0045
Schwefelsaures Eisen	0,0025
Hygrometrisches Wasser	0,0875
	1,0000.

Asche des im December 1836 erfolgten Ausbruches. Dieses Pulver besitzt eine hellgraue Farbe; unter dem Mikroskope betrachtet, besteht es aus zwei verschiedenen, fast in gleichen Mengen vorhandenen Theilen; der eine glasige, vollkommen durchsichtige Theil ist voll von einer grossen Menge Blasen, wie gewisse Quarze von Madagaskar. Einige Körner dieser ersten Substanz zeigen sehr deutliche Spaltbarkeit in zwei Richtungen.

Die zweite Substanz hat eine milchweisse Farbe und amorphe Körner.

Diese Elemente sind übrigens im Wesentlichen identisch mit denjenigen, die bei der Asche von 1797 angegeben wurden, blos ihre Menge ist verschieden; die milchweissen Körner, welche als Labrador betrachtet wurden, sind reichlicher vorhanden.

Zuweilen sieht man gelbe Körner, welche Schwefel sind.

Diese Asche wurde den nämlichen Versuchen unterworfen wie die vorige.

Vor dem Löthrohre lässt sie sich gleichfalls zu weissem Email schmelzen.

Geglüht verliert sie eine grosse Menge Wasser, ihre Oberfläche bedeckt sich mit einer leichten blauen Flamme, die von dem verbrennenden Schwefel herrührt.

Von Salzsäure wird sie stark angegriffen; sie enthält auf 100 ungefähr 40 Theile von der löslichen Substanz.

Diese Operation zersetzt die Asche auf folgende Weise:

In den Säuren unlösliche Substanz	0,5088
Lösliche Substanz	0,3972
Hygrometrisches Wasser, durch Glühen erhalten	0,0693
Schwefel, durch Sublimation	0,0062
Verlust	0,0185
	1,0000.

Ich machte nachher wie bei der andern Asche mit dem aufgelösten Theile so wie mit dem nicht angegriffenen Theile eine Analyse. Die Resultate derselben sind folgende:

In den Säuren löslicher Theil.

		Sauerstoff.
Kieselerde	0,5930	— 0,3081
Thonerde	0,2231	— 0,1048
Kalk	0,0882	0,0252
Eisenoxyd	0,0702	0,0154
Magnesia	0,0045	0,0018
Natron	0,0048	0,0012
Verlust	0,0162	
	1,0000.	

In den Säuren unlöslicher Theil.

		Sauerstoff.	
Kieselerde	0,6312	— 0,3279	— 10
Thonerde	0,2085	— 0,0974	— 3
Kalk	0,0142	0,0040	1
Magnesia	0,0160	0,0062	
Kali	0,0821	0,0139	
Natron	0,0310	0,0079	
Verlust	0,0170		
	1,0000.		

Die Zusammensetzung des sich in den Säuren auflösenden Theiles der Asche kommt demselben Theile der Asche von 1797 sehr nahe. Der einzige Unterschied besteht in einer kleineren Menge Natron, welche diese Analyse gab. Seine Anwesenheit macht die vorgeschlagene Verbindung mit dem Labrador noch wahrscheinlicher. Die Zusammensetzung der glasigen Körner ist der des entsprechenden Theiles der Asche von 1797 sehr analog, sie weicht aber ziemlich bedeutend von der für den Ryacolith angenommenen Formel ab, welche $(N\ K)\ S_3 + 3\ A\ S$ ist, während die so eben angeführte Analyse auf die Formel $(N\ K\ C\ M)\ S + 3\ A\ S_3$ leiten würde.

Die Analogie der Aschen von 1797 und 1836 kann nicht das Resultat des Zufalles sein; sie rührt vielmehr davon her, dass die Producte eines und desselben Vulcanes die nämliche Beschaffenheit besitzen. Daraus geht also hervor, dass, wenn das glasige Element dem Ryacolith angehört, die Formel noth-

wendig modificirt werden muss, welche die Zusammensetzung dieser Mineralspecies darstellt. Diese Hypothese wird übrigens durch die Analysen bestätigt, welche Berthier mit den glasigen Feldspathen von Drachenfels und Mont-Dore angestellt hat. Die Zusammensetzung dieser letztern Feldspathe, die seitdem von G. Rose als zum Ryacolith gehörig beschrieben wurden, kommen der Formel sehr nahe (N K M C) S + 3 AS_3, auf welche die Analyse der Asche von Guadeloupe führt.

Die allgemeine Analyse der Asche des Ausbruches von 1836 ist, wenn man den Labrador und Ryacolith an die Stelle ihrer Elemente setzt, folgende:

Labrador mit Kalk und Eisen zur Base	0,3972
Ryacolith?	0,5057
Titaneisen	0,0031
Freier Schwefel	0,0062
Hygrometrisches Wasser	0,0693
Verlust	0,0185
	1,0000.

Sand von dem Schlammausbruche, welcher zu Guadeloupe den 12. Februar 1837 stattfand. Dieser Sand hat viel gröbere Körner als die Asche, er scheint auch weniger gleichartig zu sein und hat ganz das Aussehen eines vom Wasser mit sich geführten Absatzes.

Das Mikroskop zeigt, dass dieser Sand aus vier besonderen Mineralien bestehe, die in sehr verschiedener Menge darin sich finden. Er enthält:

1) Milchweisse Körner, die ungefähr 25 bis 30 Procent vom Sande ausmachen.

2) Sehr glänzende glasige Körner, analog denen, von welchen wir bei den Aschen von 1797 und 1836 angenommen haben, dass sie Ryacolith wären. Blos diese Körner besitzen deutliche Spaltbarkeit. Ausserdem gestattet ihre Grösse, zu bemerken, dass sie voller Blasen und sehr rissig sind, welche Umstände ihnen die grösste Analogie mit dem Pulver des glasigen Feldspathes von Mont-Dore geben.

3) Ziemlich zahlreiche Körner einer Substanz mit glasigem sehr glänzendem Bruche und deren Farbe hyacinthroth ist. Seinen äusseren Charakteren nach ist dieses Mineral dem

Essonit ganz analog, oder der Varietät des Idokras vom Somma.

4) Einige ziemlich zerstreute schwarze Körner, die von 100 Theilen 2 bis 3 ausmachen und zum Pyroxen zu gehören scheinen.

Mehrere dieser Körner bestehen zugleich aus schwarzen und den glasigen Theilen Nr. 2. Sie sind Bruchstücken eines porphyrartigen oder trachytischen Gesteines ähnlich. Diese Beschaffenheit wurde bei der Asche nicht bemerkt.

5) Endlich liess der Magnet eine gewisse Menge titanhaltigen Eisenoxyduls erkennen.

Dieser Sand, den nämlichen Versuchen wie die Asche unterworfen, liess sich zu einem grauen Email schmelzen und gab 8,50 Wasser. Von 4,85 Grammen waren 1,33 Grammen oder 27,43 auf hundert Theile in concentrirter Salzsäure löslich.

Die Analyse dieses aufgelösten Theiles gab:

Kieselerde	0,766	0,5760
Thonerde	0,317	0,2382
Kalk	0,118	0,0875
Eisen	0,092	0,0707
Verlust	0,037	0,0276
	1,330	1,0000.

Diese Zusammensetzung ist ganz der der milchweissen Körner der Asche analog.

Eine interessante Bemerkung, die aus der Vergleichung dieser Analyse mit der der Asche des nämlichen Vulcans hervorgeht, ist die, dass das Eisen, wie es schon bemerkt wurde, ein wesentliches Element dieser Labradorvarietät ausmacht. Die grosse Menge dieser Base, welche bei jeder dieser Analysen bis 7 auf 100 Theile beträgt, kann nicht zufällig sein. Es würde also bei dem Labrador wie bei dem Pyroxen Varietäten mit Kalk und andre mit Kalk und Eisen zur Base geben. Dieser eigenthümliche Umstand bestätigt das, was wir zuvor sagten, dass die Producte eines Vulcanes von der nämlichen Natur sind, wie auch immer ihr Gefüge und der Zustand sein mag, in dem sie ausgeworfen werden.

Die völlige Identität der äussern Charaktere der glasigen Körner, welche in die Zusammensetzung des Sandes von dem

Schlammauswurfe eingehen, und der in der Asche vorhandenen bringt mich auf die Vermuthung, dass sie von der nämlichen Natur sind. Ich hätte gewünscht, mich davon durch die Analyse überzeugen zu können; da ich aber durch kein Verfahren die Substanz der hyacinthfarbigen Körner isoliren konnte, so glaubte ich, diese Analyse würde nicht eben so sehr belehrend sein, und ich habe sie daher nicht angestellt.

Asche des Vulcanes von Cosiguina in Mittelamerika. Der Vulcan von Cosiguina, welcher in der Provinz Nicaragua liegt, macht einen Theil eines Vorgebirges aus, welches nach Westen die Bai von Fonseca begrenzt. Im Monat Januar 1835 hatte dieser Vulcan einen Ausbruch, bei welchem eine beträchtliche Menge Asche ausgeworfen wurde. An einigen Stellen bildet sie drei verschiedene Schichten. Dr. Roulin stellte der Akademie Asche von diesem Ausbruche zu und Elie de Beaumont theilte ihr schon in ihrer Sitzung vom 17. Juli vorigen Jahres das Resultat einiger Versuche mit, die wir zusammen mit diesem vulcanischen Pulver angestellt hatten.

Die Asche von Cosiguina hat eine weisslich graue Farbe, ist ausserordentlich fein und muss in ziemlicher Entfernung vom Vulcane gesammelt worden sein. Um die Natur der Körner, aus denen sie besteht, zu unterscheiden, muss man sich eines Mikroskopes bedienen, das einen Gegenstand zum wenigsten 200mal vergrössert, und nur bei einer 350maligen Vergrösserung kann ihre ziemlich deutliche Spaltbarkeit wahrgenommen werden. Diese Asche, mit dem Mikroskope betrachtet, ist gleichartig. Sie besteht fast ganz aus weissen glasigen sehr blätterigen Körnern, viele Bruchstücke zeigen Spaltungsrichtungen, die dem rechten Winkel sehr nahe kommen, wofern sie nicht selbst rechtwinklig sind. Das blätterige Gefüge wird durch das Phänomen der farbigen Ringe wahrgenommen. Es befinden sich darin einige schwarze Körner, jedoch sehr zerstreut, und einige braun gefärbte. Der Magnet zeigt die Anwesenheit einer sehr geringen Menge von Titaneisen an. Vor dem Löthrohre lässt sich diese Asche sehr deutlich schmelzen. Man hat mehr Mühe, sie zusammen zu sintern, als diess bei der von Guadeloupe und besonders bei der des Aetna der Fall ist.

Diese Asche, ein wenig erhitzt, verliert 6,27 Procent hygrometrisches Wasser.

Von der Salzsäure angegriffen, mit einer Kaliauflösung behandelt, theilte sie sich in zwei Theile, in der Säure wurden ungefähr 18 Procent aufgelöst.

Der aufgelöste Theil bestand aus:

Kieselerde	0,5155	— 0,2678	— 3
Thonerde	0,1523	0,0711	— 1
Eisenoxyd	0,1302	0,0396	
Kalk	0,1118	0,0314	— 1
Natron	0,0622	0,0159	
Verlust	0,0280		
	1,0000.		

Die vermittelst des Mikroskopes nach der Wirkung der Säuren untersuchte Asche hatte ihr Aussehen nicht verändert. Es geht daraus hervor, dass kein sehr bestimmter Unterschied hinsichtlich des Glanzes zwischen den in den Säuren löslichen und unlöslichen Körnern besteht. Vielleicht ist auch die kleine Anzahl der erstern Ursache, dass man sie nicht unterscheidet.

Werden die unlöslichen Körner durch Schmelzen mit einem Gemenge von Bleiweiss und salpetersaurem Blei löslich gemacht, so zeigen sie folgende Zusammensetzung:

Kieselerde	0,6429	0,3340	— 12
Thonerde	0,2113	0,9868	— 4
Kalk	0,0140	0,0393	— 2
Magnesia	0,0075	0,0029	
Natron	0,0967	0,0247	— 1
Kali	0,0345	0,0029	
	1,0069.		

Die Untersuchung der Analysen der zwei Arten von Körnern, aus denen die Asche von Cosiguina besteht, hat uns auf folgende Betrachtungen geleitet:

Der in den Säuren lösliche Theil enthält zugleich Natron und Kalk in den Mengen, welche den charakteristischen Mengen des Labradors ziemlich nahe kommen; aber diese Körner enthalten ausserdem eine grosse Menge Eisenoxyd, das, da es höchst wahrscheinlich als Oxydul vorhanden ist, als dem Kalke isomorph betrachtet werden muss, und in diesem Falle entfernen sich alsdann die Mengen weit von der Zusammensetzung des Labradors. Diese Körner könnten als zu einer eigenthüm-

lichen Species gehörig betrachtet werden, deren Formel $A S_2 + CS$ sein würde.

Die in den Säuren unlöslichen Körner enthalten zugleich Natron und Kali wie der Ryacolith. In der Asche von Cosiguina ist das Natron bei weitem am reichlichsten von den beiden Alkalien vorhanden, was gerade beim Ryacolith umgekehrt ist. Ausserdem sind die Atomenverhältnisse der Elemente sehr verschieden, sie werden bei diesem letzten Mineral durch die Formel $(N\ K)\ S_3 + 3\ AS$ dargestellt, während die Analyse der unlöslichen Körner auf die Formel $4\ AS_2 + 2\ CS + (K\ N)\ S_2$ leitet.

Die Zusammensetzung der verschiedenen Aschen, welche den Gegenstand dieser Abhandlung ausmachen, kann auf keine Weise mit der des Feldspathes und des Albites in Zusammenhang gebracht werden. Die Analyse der Laven des Aetna, die Laurent in den Annales de chimie gegeben hat, und die der Aschen des Vesuvs, die ich angestellt habe, beweisen gleichfalls, dass diese Mineralien keinen wesentlichen Theil der Producte dieser beiden Vulcane ausmachen. Diese Beispiele erwecken in mir die Ansicht, dass die Erkaltung der Laven der brennenden Vulcane und wahrscheinlich auch der erloschenen, wie langsam sie auch erfolge, doch nicht die zur Erzeugung des Feldspathes und Albites nöthigen Umstände herbeiführe.

L.

Ueber die Carbovinate, die Carbo-Methylate und die wahre Zusammensetzung des Rohrzuckers.

Von

DUMAS und PELIGOT.

(Compt. rend. VI. p.)

Der Eine von uns hat vor zehn Jahren in einer Abhandlung über die zusammengesetzten Aetherarten, welche er in Verbindung mit Hrn. Boullay publicirt hat, sich veranlasst gefühlt, eine Meinung über die Natur des Rohrzuckers aufzustellen, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch genommen hat.

Die Zusammensetzung des Zuckers ist in der That der Art, dass man ihn darstellen kann als eine Verbindung der Kohlensäure mit Aether, ganz so wie z. B. der Essigäther aus Essigsäure und Aether besteht. Man weiss nun jetzt, dass der Essigäther, mit Alkalien behandelt, Essigsäure und Alkohol liefert, indem er ein Atom Wasser aufnimmt. Alles trug dazu bei, zu glauben, dass der Zucker sich ebenso verhalte und dass dieser Körper ein Atom Wasser aufnehme und Kohlensäure und Alkohol liefere, welche bei der Gährung entstehen.

Als diese Meinung das erste Mal ausgesprochen wurde, war die Zusammensetzung der neutralen Aetherarten allein bekannt, die der zusammengesetzten Säuren, welche der Alkohol erzeugt, im freien Zustande, war noch unbekannt.

Man weiss jetzt, dass diese zusammengesetzten Säuren Aetherarten sind, wo ein Atom der Basis durch ein Atom Wasser vertreten wird, wie man in folgendem Beispiel sieht:

$C_2\ O_3,\ C_4\ H_{10}\ O$*) = Oxaläther.

$C_2\ O_3 + C_4\ H_{10}\ O + C_2\ O_3 + H_2\ O$ = Aetheroxalsäure.

Der Zucker entspricht seiner Analyse nach nicht völlig der Formel:

$C\ O_2,\ C_4\ H_{10}\ O$ = Kohlensäureäther,

sondern $C\ O_2,\ C_4\ H_{10}\ O + C\ O_2$ Doppelt-Kohlensäureäther.

Man ersieht daraus, dass die Vergleichung zwischen dem Zucker und den Aetherarten nicht ganz genau war. Um ihn zu einem neutralen Aether zu machen, muss man ihm ein Atom Kohlensäure rauben; um zu einem sauren Aether, ein Atom Wasser hinzufügen. Diese Bemerkungen, welche heutzutage leicht gemacht werden können, sind seit zehn Jahren noch durch keinen Chemiker, der diese Sache behandelt hat, vorgebracht worden.

Sie erklären, wie die Entdeckung des Kohlensäureäthers durch Ettling, wie die der Aetherkohlensäure Körper kennen gelehrt haben, welche in keiner Hinsicht die Eigenschaften weder des Rohrzuckers noch anderer Zuckerarten zeigen.

Wir werden sogleich durch andere und nicht weniger kräftige Gründe zeigen, dass der Zucker nicht eine Aetherkohlensäure sein konnte, und wenn wir hierbei verweilen, so ist

*) Im Original sind die Kohlenstoffatome halb so gross angenommen. Wir befolgen die Berzelius'sche Bezeichnung. D. Ueb.

es nur zum Vortheil der Wissenschaft, zu zeigen, wie der Mangel an Thatsachen oder logische Fehler zu Irrthümern verleiten, welche die Erfahrung glücklicherweise bald aufheben kann.

Man kann sich sehr leicht die Verbindung der Kohlensäure, des Methylenäthers und des Baryts verschaffen; seine Bereitung beruht auf der merkwürdigen Eigenschaft des Holzgeistes, den wasserfreien Baryt in grosser Menge leicht aufzulösen. Diese Auflösung erzeugt durch die unmittelbare Einwirkung der trockenen Kohlensäure einen weissen, perlmutterartigen Niederschlag, welcher, mit Holzgeist gewaschen, aus reinem methylenkohlensaurem Baryt besteht. Dieses Salz ist unlöslich in Holzgeist und Alkohol. Es löst sich dagegen sehr leicht in kaltem Wasser; aber die Auflösung, wenn sie sich selbst überlassen wird, trübt sich sehr bald, lässt kohlensauren Baryt fallen und die Hälfte seiner Kohlensäure entweichen, sie schäumt dabei auf, und nach einigen Stunden ist aller methylenkohlensaure Baryt verschwunden. Es bleibt nichts als Wasser und kohlensaurer Baryt zurück; der Rest der Kohlensäure ist gänzlich entwichen.

Man begünstigt diese Zersetzung namentlich durch eine selbst unbedeutende Temperaturerhöhung. In kochendem Wasser geht sie augenblicklich vor sich. — Der Einwirkung des Feuers ausgesetzt, zersetzt sich der methylenkohlensaure Baryt sehr schnell, giebt ein brennbares Gas, das sich in Wasser löst, ein Wenig einer ätherischen Flüssigkeit, Kohlensäure und kohlensauren Baryt. Er erleidet eine halbe Schmelzung, jedoch ohne sich zu schwärzen. Wir werden später auf die Wirkung, welche die Säuren auf diess Salz ausüben, zurückkommen. Die Details der Analyse dieses merkwürdigen Salzes sind:

1) 0,88 der Substanz lieferten durch einfache Calcination 0,600 kohlensauren Baryt.
2) 0,767 davon gaben 0,615 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,52 kohlensaurem Baryt.
3) 1,5 gaben 0,678 Kohlensäure und 0,298 Wasser.

Man trug Sorge, den Versuch zu unterbrechen, als die ganze Röhre zum Glühen gebracht worden war. Diese Analyse war übrigens sehr leicht auszuführen, die Substanz zer-

setzte sich und verbrannte mit einer ausserordentlichen Schnelligkeit. Es ergab sich daraus:

Kohlenstoff	12,5	
Wasserstoff	2,2	
Sauerstoff	17,1	
Kohlensaurer Baryt	68,2	67,8
	100,0.	

Demnach würde der methylenkohlensaure Baryt, nach folgenden Elementen berechnet, bestehen aus:

C_3	229,56	12,7
H_6	37,50	2,0
O_3	300,00	16,6
CO_2 BaO	1232,26	68,7
	1799,32	100,0.

Demnach haben wir folgende Formel:

$$C_2\ H_4\ H_2\ O,\ CO_2 + BaO,\ CO_2$$

oder einfacher $C_2\ H_6\ O,\ CO_2 + BaO,\ CO_2$.

Wer würde nicht von der Einfachheit der Reactionen frappirt sein, unter denen dieses Salz entsteht, und welche sich zeigen, wenn es sich zerlegt? Unter dem Einflusse der Kohlensäure verliert der Holzgeist ein Atom Wasser; unter der Einwirkung des Wassers nimmt der methylenkohlensaure Baryt dasselbe wieder auf und erzeugt wieder Holzgeist.

Diese Reactionen, welche den stärksten Säuren anzugehören scheinen, sehen wir hier unter dem Einflusse der höchst schwachen Kohlensäure entstehen, wenn man ihr zugleich die mineralische Basis und die Elemente der organischen Basis darbietet, mit welcher es das Doppelsalz bilden kann, welches sich stets bei dieser Art von Reactionen zu bilden sucht.

Nachdem wir uns so leicht den methylenkohlensauren Baryt verschafft hatten, dachten wir darauf, ob es nicht möglich wäre, auf gleiche Weise ein ätherkohlensaures Salz zu bilden, und nach mehreren Versuchen richteten wir unsere ganze Aufmerksamkeit auf die Bereitung des ätherkohlensauren Kali's.

Nichts ist leichter als sich dieses Salz zu bereiten, indessen raubte uns seine Reinigung so viel Zeit und Materie, dass wir mehrmals auf dem Puncte waren, diese Untersuchung aufzugeben.

Folgendes Verfahren führte uns zum Ziele:

Man löst in absolutem Alkohol Kali, welches bis zur Rothglühhitze erwärmt worden ist, so dass es nur das dazu gehörige eine Atom Wasser enthält. Die Auflösung wird der Einwirkung trockner Kohlensäure ausgesetzt, indem man die dabei entstehende Temperaturerhöhung vermeidet. Es entsteht ein starker krystallinischer Niederschlag. Indem man von Zeit zu Zeit wasserfreien Aether hinzufügt, erniedrigt dessen Verdampfung die Temperatur und begegnet dadurch dem Nachtheil, welcher aus einer Erhöhung der Temperatur, die durch die Vereinigung der Kohlensäure mit dem Kali und den Elementen des Alkohols bewirkt wird, entsteht.

Ist der krystallinische Niederschlag stark genug, so sucht man ihn zu reinigen; er besteht in kohlensaurem Kali, zweifach kohlensaurem Kali und ätherkohlensaurem Kali; indem man es mit seinem Volumen Aether vermischt und filtrirt, wird das freie Kali entfernt, so dass die drei Salze auf dem Filtrum zurückbleiben. Man rührt diese mit absolutem Alkohol an, filtrirt von Neuem und vermischt die abgelaufene Flüssigkeit mit Aether. Der Alkohol löst das ätherkohlensaure Kali auf und der Aether fällt es rein; wenn man wiederum filtrirt und den Niederschlag schnell trocknet, so erhält man das ätherkohlensaure Kali in perlmutterähnlichen Blättchen von starkem Glanze.

Die Gefälligkeit des Hrn. Thilorier erlaubte uns, einige Versuche über die Bereitung dieses Salzes mittelst fester Kohlensäure anzustellen. Wir brachten kleine Portionen fester Kohlensäure in die alkoholische Kalilösung und erhielten viel mehr von dem aetherkohlensauren Salze als auf die vorher angegebene Weise. Die grosse Kälte, welche durch Verdampfung eines Theiles der Kohlensäure erzeugt wird, verhinderte eine Temperaturerhöhung der Flüssigkeit und bewahrte das Salz vor der Zersetzung, welche es in zweifachkohlensaures Kali umwandelt.

Bei dieser Gelegenheit müssen wir bemerken, dass, wenn man Alkohol oder Holzgeist mit fester Kohlensäure reibt, man eine mit Kohlensäure sehr geschwängerte Flüssigkeit erhält, die bei Zusatz von Wasser lebhaft aufbraust. Hr. Thilorier hat unsere Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand gelenkt, den wir später verfolgen werden.

Kommen wir zurück auf das ätherkohlensaure Kali. Das Salz ist weiss, perlmutterglänzend, brennt mit Flamme auf dem Platinblech und lässt einen kohligen Rückstand. Durch die Berührung mit Wasser wird es in Alkohol und doppeltkohlensaures Kali umgewandelt. Diese Umänderung bewirkt auch, obwohl weniger schnell, wässriger Alkohol. Bei der Destillation liefert es entzündliche mit blauer nicht leuchtender Flamme brennende Gasarten, Kohlensäure, ein Wenig einer ätherischen Flüssigkeit, welche nach Knoblauch riecht, endlich einen Rückstand von kohlensaurem Kali, gemengt mit Kohle. Die Analysen des Salzes sind:

1) — 0,523 desselben hinterliessen durch Calcination 0,302 kohlensaures Kali
2) — 0,603 davon lieferten 0,350 Chlorkalium
3) — 0,680 „ „ 0,390 „
4) 0,702 „ „ 0,592 Kohlensäure; 0,248 Wasser
5) 0,777 „ „ 0,657 „ 0,274 „

Daraus ergiebt sich:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kohlenstoff	00,0	00,0	00,0	23,33	23,40
Wasserstoff	00,0	00,0	00,0	3,92	4,04
Kohlens. Kali	53,5	53,8	53,1	53,47	53,47
Sauerstoff	00,0	00,0	00,0	19,28	19,09
				100,00	100,00.

Bei den Elementaranalysen dieses Salzes ist das Kali vollkommen mit der Kohlensäure verbunden geblieben als neutrales kohlensaures Kali.

Nichts ist leichter als diess zu bewirken, wenn man, wie es hier geschah, die Analyse unterbricht, sobald die ganze Röhre roth glüht. Die Gasentwickelung, welche plötzlich aufhört, zeigt auf diese Weise den Augenblick an, wo der Kohlensäureäther gänzlich verbrannt ist und wo das kohlensaure Kali seinerseits auf das Kupferoxyd einwirken würde. — Berechnet man die Zusammensetzung des ätherkohlensauren Kali's nach den angegebenen Resultaten, so erhält man:

C_8	382,60	23,76
H_{10}	62,50	3,88
O_3	300,00	18,63
$\dot{K}\,\ddot{C}$	865,24	53,73
	1610,34	100,00.

Es leuchtet ein, dass diese Formel mit der vorstehenden Analyse auf das genaueste übereinstimmt. Das ätherkohlensaure Kali enthält also, wie man voraussehen konnte:
C_4H_8, H_2O, CO_2+KO, $CO_2=C_4H_{10}O$, CO_2+KO, CO_2,
wonach man es betrachten kann als ein Doppelsalz von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kohlenwasserstoff, oder vielmehr von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Aether.

Löst man das Salz in nicht ganz absolutem Alkohol auf, so zersetzt es sich mehr oder weniger schnell und verwandelt sich dabei in zweifach kohlensaures Kali mit einem Atom Wasser.

Nichts ist unangenehmer als diese Eigenschaft, welche dazu nöthigt, bei jeder Bereitung des Salzes sich durch eine Analyse von der Reinheit desselben zu überzeugen. In der That schlägt sich das Bicarbonat in glänzenden Blättchen ganz wie das ätherkohlensaure Kali nieder und mischt sich völlig mit demselben. Jedoch unterscheidet man beide Salze, wenn sie rein sind, dadurch, dass das Bicarbonat durch Hitze keine brennbaren Gasarten entwickelt und viel starrer als das ätherkohlensaure Kali ist.

Die Zusammensetzung dieses doppeltkohlensauren Kali's zu bestimmen, schien uns interessant. 0,732 des Salzes hinterliessen bei der Calcination 0,506 kohlensaures Kali, diess sind 69,1%. Demnach giebt die Rechnung:

$KOCO_2$	=	865,24	69,0
H_2OCO_2	=	389,02	31,0
		1254,26	100,0.

So sind bei der Umwandlung des ätherkohlensauren Kali's in zweifach kohlensaures, wie bei allen ähnlichen Vorgängen, zwei Atome Wasser, welche in Betracht kommen. Das eine ändert den Aether in Alkohol um, das andere bildet Kohlensäurehydrat. Das Phänomen ist ganz analog dem, welches sich bei der Zersetzung des ätherschwefelsauren Kali's durch (kochendes) Wasser zeigen würde. Auch hier würde sich Alkohol und Schwefelsäurehydrat bilden durch die Aufnahme von zwei Atomen Wasser.

Man erhält dabei:

$$(C_4H_8, H_2O, CO_2+KO, CO_2)+H_4O_2 = C_4H_8, H_4O_2+(H_2O, CO_2+KO, CO_2)$$

und eben so: $(C_4H_8, H_2O, SO_3+KO, SO_3)+H_4O_2 = C_4H_8, H_4O_2+(H_2O, SO_3+KO, SO_3)$.

Man sieht, dass in beiden Fällen die Reaction ganz dieselbe ist.

Als wir bis zu diesem Puncte in unserer Untersuchung gelangt waren, schien es uns passend, zu untersuchen, in wie weit diese eben beschriebenen Salze sich durch ihre Constitution den merkwürdigen von Hrn. Zeise entdeckten Verbindungen des Schwefelkohlenstoffes anschlössen. Wir bereiteten daher und untersuchten einige Verbindungen, welche wir durch Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes auf alkalische Lösungen in Holzgeist hervorbrachten.

Wenn man Schwefelkohlenstoff in eine Auflösung von Kali in Holzgeist bringt, so bildet sich ein sehr reines Kali-Carbosulfomethylat, welches in seidenglänzenden Fäden krystallisirt. Die Analyse ergab:

1) 1,388 des Salzes lieferten 0,689 Chlorkalium.

2) 1,000 davon gab 0,214 Wasser, 0,598 Kohlensäure.

Diess beträgt in hundert:

Kohlenstoff	16,54
Wasserstoff	2,37
Kali	31,42.

Daraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

C_4	306,08	16,65
H_6	37,50	2,04
O	100,00	5,45
S_4	804,64	43,77
$\dot{K}$	589,90	32,09
	1838,12	100,00.

Die Uebereinstimmung dieser Formel machte jede andere Bestimmung überflüssig und unnütz. Die Formel für das Kali-Sulfocarbomethylat ist daher auf folgende Weise festgestellt:

$$C_2\ H_4,\ H_2\ O,\ S_2\ C + K\ O,\ S_2\ C$$

oder auch: $C_2\ H_4\ O,\ S_2\ C + K\ O,\ S_2\ C.$

Wir haben auch das Sulfocarbomethylat des Bleies, welches wir durch doppelte Zersetzung erhalten hatten, zerlegt. Es lieferte folgende Resultate:

1) 0,780 des Salzes gaben 0,565 schwefelsaures Bleioxyd.

2) 0,607 von einem besonders bereiteten Salze gaben 0,440 schwefelsaures Bleioxyd.

3) 0,935 von dem letzten Salze gaben 0,369 Kohlensäure und 0,127 Wasser.

Demnach enthält das Salz: Kohlenstoff 10,92
Wasserstoff 1,50
Bleioxyd 53,32 53,29.

Hiernach berechnet, würde die Zusammensetzung des Salzes folgende sein:

C_4	306,08	11,58
H_6	37,50	1,42
O	100,00	3,78
S_4	804,64	30,44
Pb	1394,50	52,78
	2642,72	100,00.

Folgende beiden Formeln drücken das Salz aus:

$$C_2 H_4, H_2 O, C S_2 + Pb O, C S_2$$

und: $$C_2 H_6 O, C S_2 + Pb O, C S_2.$$

Wenn man die blauen Kupfersalze mit Kali-Sulfocarbomethylat behandelt, so zeigen sich die merkwürdigen Reductionserscheinungen, welche den von Zeise bei den Sulfocarboätherarten beobachteten analog sind.

Wir würden unsere Untersuchungen über die Sulfocarbomethylate weiter ausgedehnt haben, wenn wir nicht in dem Augenblicke, wo wir uns mit denselben beschäftigten (denn diese Analysen sind schon aus älterer Zeit), erfahren hätten, dass einer der geschicktesten englischen Chemiker, Hr. Kane, sich einer ausführlichen Untersuchung dieser Körper widmete.

Kurz zusammengefasst, bildet die Kohlensäure bei Anwesenheit des Holzgeistes oder des Alkohols und von Basen Methylenkohlensäure und Aetherkohlensäure, ganz ähnlich den Säuren, welche durch Schwefelkohlenstoff mit den Elementen des Alkohols und des Holzgeistes gebildet werden. Die Aetherkohlensäure kann nicht mit dem Rohrzucker verwechselt werden, es sind zwei ganz verschiedene Körper. Ausserdem dass sie durch ihre eigenthümliche Beschaffenheit vollkommen von einander getrennt sind, so müssen sie es auch werden durch ihre Formeln, wie wir oben gesehen haben. Endlich müssen sie es auch durch ihr Atomgewicht, ein Umstand, der freilich bis jetzt nicht wohl in Betracht kommen konnte, indem

das Atomgewicht des Zuckers, streng genommen, auf verschiedene Weise dargestellt werden konnte.

Nachdem wir bis hierher gelangt waren, ergab sich die Nothwendigkeit, den Zucker oder vielmehr die verschiedenen Zuckerarten gründlich zu untersuchen. Der Eine von uns, Hr. Peligot, hat sich seit zwei Jahren mit diesem Gegenstande beschäftigt und legt die Resultate dieser grossen Arbeit in der Abhandlung vor.

LI.

Ueber die Natur und chemischen Eigenschaften der Zuckerarten.

Von

E. Peligot.

(Compt. rend. tome VI. pag. 232.)

Die Zuckerstoffe sind nur ungenügend gekannt, und mehrere Ursachen erklären diess hinreichend. Man kennt, wie Jedermann weiss, besonders zwei Arten gährungsfähigen Zucker:

1) Den gewöhnlichen Zucker der Runkelrüben oder des Zukkerrohrs, in regelmässigen Krystallen von sehr rein süssem Geschmack.

2) Den Traubenzucker, der schwieriger in fester Form zu erhalten ist, fast niemals regelmässig krystallisirt, von einem viel weniger angenehm süssen Geschmack, sich in den Weintrauben und fast allen zuckerigen Früchten, die sauer reagiren, findet.

Man hat mit dem Traubenzucker den diabetischen Zucker, den Stärkezucker, den Holzfaserzucker, den Gummizucker und den gewöhnlichen Zucker selbst, wenn er durch Einfluss der Säuren oder durch die Gährung verändert ist, verwechselt. Nach den Versuchen des Herrn Biot sind wenigstens mehrere dieser Zuckerarten nicht identisch.

Gewöhnlicher Zucker. Es giebt viele Analysen über diesen Zucker; diese zeigen jedoch bemerkbare Unterschiede hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes. Bei der Wiederholung der

Analyse, welche mit aller möglichen Sorgfalt geschah, wurde die seit längerer Zeit angenommene Formel am besten mit dem Resultat übereinstimmend gefunden, nämlich $C_{24}\ H_{22}\ O_{11}$.

Berzelius allein hat bis jetzt versucht, das Atomgewicht des gewöhnlichen Zuckers zu bestimmen; er fand die Verbindung desselben mit Bleioxyd zusammengesetzt aus: $C_{24}\ H_{20}\ O_{10}, 2\,Pb\,O$; er betrachtet sie als ein zweifach-basisches Salz.

Indem ich dasselbe Salz bei 160° trocknete, erhielt ich:

$$C_{24}\ H_{18}\ O_9,\ 2\,Pb\ O.$$

Der wasserfreie Zucker ist daher $= C_{24}\ H_{18}\ O_9$ anstatt $C_{24}\ H_{20}\ O_{10}$.

Der Zucker verbindet sich mit den Alkalien.

Ich habe ein krystallisirtes Barytsacharat durch directe Einwirkung des Zuckers auf in Wasser gelöste Baryterde erhalten und dafür die Formel $C_{24}\ H_{22}\ O_{11}$, B O gefunden.

Das Kalksacharat erhält man durch Fällung einer Kalklösung in Zuckersyrup mittelst Alkohols; es hat dieselbe Zusammensetzung. Dieses Salz ist sehr merkwürdig durch seine Wirkung auf das Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Bei der gewöhnlichen Temperatur ist es sehr leicht darin löslich, bei 100° fast ganz unlöslich, so dass die Flüssigkeit zu einer Art von Kleister gesteht.

Das basisch weinsteinsaure Kali und Kalk bieten eine ähnliche Erscheinung dar. Diese Unlöslichkeit des Kalkes scheint eine grosse Rolle bei der Abschäumung des Runkelrübensaftes zu spielen.

Ich habe den Zucker mit Kochsalz verbunden; die Zusammensetzung dieses Körpers ist: $C_{48}\ H_{42}\ O_{21}$, $Cl_2\ Na$.

Ich glaube nun annehmen zu müssen, dass 1 Atom Zukker sich mit 1 Atom Chlornatrium verbunden hat. Dann ist

der krystallisirte Zucker	$C_{48}\ H_{36}\ O_{18}, 4\,H_2\ O$
das Bleioxydsacharat	$C_{48}\ H_{36}\ O_{18}, 4\,Pb\ O$
das Chlornatrium	$C_{48}\ H_{36}\ O_{18}, (Cl_2\,Na, 3\,H_2\ O)$
das Barytsacharat	$C_{48}\ H_{36}\ O_{18}, 2\,Ba, 4\,H_2\ O.$

Die drei ersten Verbindungen enthalten 4 At. Basis, wenn man nämlich das Wasser als solche betrachtet; das Barytsacharat weicht von den übrigen hierin ab; man kann diess vielleicht einer besondern Verwandtschaft des Baryts zu dem Was-

ser zuschreiben oder der schwachen Kraft des Zuckers, die Rolle einer Säure zu spielen.

Stärkezucker und diabetischer Zucker. Die Uebereinstimmung der elementaren Zusammensetzung des Trauben- und des Stärkezuckers war hinreichend festgestellt. Ich habe diabetischen Zucker analysirt, den ich mir in grossen Quantitäten sehr rein verschaffen konnte. Proust hat die Zusammensetzung dieses Zuckers nicht mit hinreichender Genauigkeit angegeben. Ich habe gefunden, dass man sie durch die Formel $C_{24} H_{28} O_{14}$ ausdrücken kann. Diese Formel passt ebenfalls für den Trauben-, Honig- und Stärkezucker.

Das Atomgewicht dieser Zuckerarten ist bis jetzt durch keinen Chemiker festgestellt worden. Ich suchte diese Lücke auszufüllen, was nicht ganz ohne Schwierigkeit war; ich stellte die Verbindung des Harnzuckers, den ich von Herrn Calloud erhalten hatte, mit Kochsalz dar und analysirte sie; ich fand diesen merkwürdigen Körper zusammengesetzt aus: $C_{48} H_{52} O_{26}$, $Cl_2 Na$ *).

Herr Brunner in Bern hat eine ähnliche Verbindung untersucht, welche er durch Stärkezucker dargestellt hatte und welche offenbar mit jenem Körper übereinstimmte, obwohl Herr Brunner einen kleinen Fehler in der Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes gemacht hat.

Ich habe eine Verbindung des Bleioxydes und Stärkezukkers erhalten, indem ich ammoniakalisches essigsaures Bleioxyd mit einem Ueberschuss einer Zuckerlösung zusammenbrachte. Ihre Zusammensetzung ist durch die Formel $C_{48} H_{42} O_{21}$, $6PbO$ ausgedrückt. Ich habe auch das Barytsacharat des Stärkezuckers zerlegt; seine Formel ist: $C_{48} H_{56} O_{28}$, $3BaO$.

Ich glaube den Stärkezucker und seine Verbindungen durch folgende Formeln darstellen zu müssen:

*) Dieses Resultat stimmt genau mit dem von mir und Herrn Dr. Lehmann erhaltenen überein (s. d. J. Bd. XIII. S. 111). Indessen erwähnt Herr Peligot nicht, dass, wie wir gezeigt haben, die aufgestellte Formel 2 At. Wasser mit umfasst, die schon bei 100° aus der Verbindung treten. Die Zusammensetzung des Harnzuckers in der getrockneten Verbindung ist C_{24} (C_{48} nach Dumas) $H_{48} O_{24}$. Dieser Zusammensetzung entspricht auch die auf der folgenden Seite für die bei 130° getrocknete Verbindung aufgestellte Formel.

d. H.

Krystallisirter Zucker	$C_{48}\ H_{42}\ O_{21}, 7H_2\ O$
Zucker, getrocknet bei 100°	$C_{48}\ H_{42}\ O_{21}, 3H_2\ O$
Barytsacharat *)	$C_{48}\ H_{42}\ O_{21}, 3Ba\ O, 7H_2\ O$
Bleioxydsacharat	$C_{48}\ H_{42}\ O_{21}, 6Pb\ O$
Kochsalz mit Zucker	$C_{48}\ H_{42}\ O_{21}, Cl_2\ Na, 5H_2\ O$
Dasselbe, bei 130° getrocknet	$C_{48}\ H_{42}\ O_{21}, Cl_2\ Na, 3H_2\ O.$

Ich habe gesagt, dass sich der gewöhnliche Zucker mit den Alkalien verbindet, ohne eine Aenderung zu erleiden; der Stärkezucker und alle bekannten Zuckerarten bis auf den gewöhnlichen Zucker vereinigen sich Anfangs mit denselben, zerlegen sich sodann fortschreitend, indem zwei verschiedene Producte entstehen, nach den Umständen des Einflusses, der zwischen beiden Körpern herrscht.

Wenn Kalk in Stärkezuckersyrup gelöst wird, so verliert er nach und nach seine kaustischen Eigenschaften und ist endlich durch eine Säure gesättigt, welche sich unter seinem Einflusse gebildet hat. Das neue Kalksalz ist neutral und fällt sehr reichlich eine Bleizuckerlösung. Das unlösliche Bleisalz hat die Formel: $C_{48}\ H_{30}\ O_{15}, 6Pb\ O$.

Die freie Säure konnte nicht hinreichend studirt werden; sie ist nicht flüchtig und fast alle ihre Salze sind in Wasser löslich.

Wird die Stärkezuckerlösung mit einem Alkali erhitzt, so bemerkt man eine heftige Reaction, es tritt Färbung und Bildung einer braunschwarzen Substanz ein, welche der Humussäure ähnlich ist. Sie ist aber völlig von derselben verschieden. Ihre Zusammensetzung wird durch $C_{48}\ H_{20}\ O_{10}$ ausgedrückt. Sie scheint identisch mit der von Svanberg erhaltenen Säure zu sein, welche entstand, als er Katechusäure mit kaustischem Kali behandelte. Die Analysen gaben indessen 1 Procent Wasserstoff zu viel.

Die Säure entsteht sehr leicht, wenn man geschmolzenen Stärkezucker mit einer concentrirten Kalilauge behandelt; die Einwirkung ist äusserst lebhaft. Wenn die Färbung sehr intensiv geworden ist, fügt man Wasser hinzu und fällt die Säure durch Chlorwasserstoffsäure. Wenn sie mit der Japon-

*) Die schwierige Darstellung des Körpers lässt einige Zweifel über die Bestimmung des Wassers.

säure identisch ist, so wird sie im trocknen Zustande durch $C_{48}\ H_{16}\ O_8$ dargestellt.

Diese beiden Säuren unterscheiden sich vom Zucker nur durch ihre Wassermenge. Der wasserfreie Zucker ist $C_{48} H_{42} O_{21}$, daraus entsteht die erste Säure $C_{48}\ H_{30}\ O_{15}$, indem er $6 H_2\ O$ verliert. Aus dieser bildet sich die Japonsäure, indem sie $7 H_2\ O$ verliert. Der Zucker verliert also successive Wasser mitten im Wasser. Diese merkwürdige Umänderung ist für den Stärkezucker und seine Analoga charakteristisch.

Lässt man Alkali und Zucker ohne Anwesenheit des Wassers auf einander einwirken, so zeigt sich diese Zersetzung nicht. Man erhält ein alkalisches Sacharat, in welchem der Zucker mit seinen gewöhnlichen Eigenschaften gebunden ist.

Das Barytsacharat würde daher ein sehr schwierig zu bereitender Körper sein, wenn es nicht ein Mittel gäbe, die Bildung der erwähnten Säuren zu verhindern.

Das Traubensacharat des Baryts erhält man, wenn man die Auflösungen des Baryts und des Stärkezuckers in Holzgeist mit einander vermischt. Der dabei entstehende weisse Niederschlag wird mit Holzgeist gewaschen, sodann zuerst über kaustischem Kalk und endlich über Schwefelsäure getrocknet, um die zersetzende Wirkung der Schwefelsäure völlig zu vermeiden.

Ich habe auch die Einwirkung der Säuren und namentlich die der Schwefelsäure auf den Zucker untersucht. Mit der letzten erzeugt der gewöhnliche Zucker unter starker Färbung eine gewisse Menge von Japonsäure. Mit Stärkezucker tritt dagegen keine Färbung ein und es entsteht merkwürdigerweise eine Zuckerschwefelsäure. Durch kohlensauren Baryt gesättigt und durch essigsaures Bleioxyd gefällt, erhält man einen Niederschlag von zuckerschwefelsaurem Bleioxyd, welches aus $C_{48}\ H_{40}\ O_{20}\ S\ O_3 + 4 Pb\ O$ besteht. Ich habe indessen die Menge des darin enthaltenen Wassers nicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmt. Im freien Zustande ist die Säure sehr wenig stabil. Sie bildet mit dem Baryt und im Allgemeinen auflösliche Salze.

Endlich liefert die Wärme, indem man sie ihren verschiedenen Graden nach anwendet, sehr einfache Resultate. Bei 210° entwickelt sich allein Wasser und es bleibt ein

schwarzer Rückstand, völlig im Wasser löslich. Man nennt ihn Caromel. Durch Alkohol gereinigt, ist es ein geschmackloser Körper, welcher der Gährung unfähig ist. Seine Zusammensetzung ist sehr einfach: C_{48} H_{56} O_{28}; er unterscheidet sich vom Zucker nur durch einen Wasserverlust.

Rohrzucker und Stärkezucker geben schliesslich unter diesen Umständen gleiche Resultate.

Diese Versuche ändern, wie man sieht, die Vorstellungen über das Atomgewicht der Zuckerarten, indem sie die schon vorhandenen Analysen des Rohr- und Stärkezuckers bestätigen.

LII.

Ueber das rothe und weisse Phosphoroxyd.

Von

G. J. Mulder,
Lector an der Rotterdamer klinischen Schule.

(Journal de Pharmacie, tome XXIII. No. 1. Jan. 1837. S. 20.)

Pelouze *) hält die weisse Kruste, welche die alten Phosphorcylinder bedeckt, für ein Hydrat und G. Rose **) glaubt, dass sie nur hinsichtlich ihres Aggregationszustandes von dem gewöhnlichen Phosphor verschieden sei. Das rothe Pulver, welches zuweilen den Phosphor bedeckt, wird dadurch bereitet, dass man einen Strom Sauerstoffgas auf unter heissem Wasser geschmolzenen Phosphor streichen lässt, bei welcher Operation sich der Phosphor mit diesem Gase unter Licht- und Wärmeentwickelung vereinigt. Es ist also dargethan, dass das rothe Pulver ein Oxyd sei.

Vor einiger Zeit erhielt ich einige Phosphorcylinder, die seit 30 Jahren in einer dem Lichte ausgesetzten Flasche aufbewahrt worden waren. Ihre Oberfläche war ganz weiss und mit einer Schicht dieser weissen Substanz bedeckt, die ungefähr ein Millimeter in der Dicke hat. Ich brachte diese Cylinder in eine andere mit reinem destillirtem Wasser angefüllte Flasche, und nicht ohne Erstaunen sah ich, dass sie den fol-

*) Poggend. Annalen Bd. 25. S. 188.

**) Ebendaselbst Bd. 27. S. 563.

genden Tag ganz roth geworden waren. Obgleich sie schon vier Jahre mit dem Lichte in Berührung waren, so haben sie doch noch dieselbe schöne rothe Farbe.

Diese Beobachtung steht der Meinung Pelouze's und Rose's entgegen. Die einzige Vorstellung, die ich mir von dieser plötzlichen Verwandlung der weissen Kruste des Phosphors vermittelst destillirten Wassers in rothes Oxyd machen konnte, ist die, dass die geringste Menge von Sauerstoff in dem destillirten Wasser die weisse Kruste in Oxyd verwandeln müsse, und weil diese Menge Sauerstoff sehr gering ist, die weisse Substanz kein Oxyd sein könne. Ich vermuthe, dass der Phosphorwasserstoff, welcher von dem Phosphor im Wasser immer gebildet wird, die Ursache davon sei.

Um mich davon zu überzeugen, liess ich einen Strom Phosphorwasserstoffgas in das Wasser streichen, welches rothes Phosphoroxyd in ausserordentlich vertheiltem Zustande enthielt. Durch diese Operation wurde das rothe Oxyd allmählig in die weisse Substanz verwandelt, welche wiederum in einigen Tagen in rothes Oxyd verwandelt wurde, wenn sie, ohne mit dem Lichte in Berührung zu kommen, mit frischem Wasser umgerührt wurde, in dem Sauerstoff aufgelöst war.

Es ist demnach einleuchtend, dass die weisse Phosphorkruste eine Verbindung von Phosphorwasserstoff und rothem Phosphoroxyd ist und dass es also nur ein rothes Phosphoroxyd giebt.

Beim Aufbewahren des Phosphors im Wasser zersetzt sich dieses; es bildet sich Phosphoroxyd und Phosphorwasserstoff, wovon ein Theil sich mit dem Phosphoroxyde verbindet und die erwähnte weisse Substanz erzeugt.

LIII.

Ueber die Verfälschung der Kobaltsaflore (Zaffer) und deren technisch-chemische Prüfung.

Von

W. A. Lampadius.

Es sind mir während meiner hiesigen Geschäftsführung öfters Saflorproben zur technisch-chemischen Prüfung eingesendet worden, und noch im verflossenen Jahre erhielt ich von einer bedeutenden englischen Steingutfabrik den Auftrag: die Hülfsmittel anzugeben, durch welche man die verschiedenen im Handel vorkommenden Zaffer, gewöhnlich Saflore genannt, prüfen könne, um sich nach der verschiedenen Güte derselben sowohl bei den Beschickungen zu blauem Wedgewood, als auch bei der Zusammensetzung der blauen Emailfarben und Glasuren richten und dieselben sodann bei dem Ankauf höher oder niedriger bezahlen zu können. So waren der oben gedachten Fabrik — wahrscheinlich durch Zwischenhändler — schlechtere Saflorsorten für bessere verkauft worden und deshalb Streitigkeiten mancher Art entstanden. Früher bekam ich Saflore geringerer mit Sand gemengter Sorten unter die Hände, die man, um sie in ihrem Ansehen den bessern Sorten ähnlich zu machen, mit Braunstein und gebranntem gemahlenem Magneteisenstein versetzt hatte.

Für diejenigen, welche nun dergleichen Saflore und Saflor verschiedener Nummern überhaupt untersuchen wollen, so wie als ein Beitrag zur Chemie des Kobalts, glaube ich, soll die Mittheilung meiner Erfahrungen über den fraglichen Gegenstand den Lesern dieses Journals nicht unwillkommen sein. Ehe ich aber meine Probirmethoden der verschiedenen Saflore angebe, wird ein Blick auf die Zubereitung derselben und eine genauere Bestimmung der Arten Saflore älterer und neuer Zeit nöthig sein.

A. Ueber die verschiedenen Arten der Saflore.

Bei einer technisch-chemischen Prüfung dieser Fabricate ist vor Allem zu berücksichtigen, mit welcher Art derselben

man es zu thun habe. Vermöge der Angaben älterer und neuerer Schriftsteller haben wir drei nach ihrer Zubereitungsart verschiedene Sorten der Saflore zu unterscheiden, nämlich:

a) Saflore, durch eine völlige Abröstung aufbereiteter Kobalterze allein bereitet, oder mehr oder weniger reine Oxydate der Kobalterze.

b) Saflore mit einem starken Zuschlage von feinem Sande oder Quarzmehle.

c) Saflore, auf dem nassen Wege bereitet, oder Kobaltsilicate.

Ueber die Arten a. und b. finden wir in ältern und neuern Schriften über die Benutzung der Kobalterze Folgendes: Lehmann in seiner Cadmiologia, 1761, sagt, nachdem er zuerst S. 10. irrige Ansichten von den Safloren, z. B. dass es ein Sublimat sei, widerlegt hat, S. 70.: „Da ich jetzo vom Saflor „spreche, muss ich anzeigen, dass derselbe nichts anderes ist, „als ein calcinirter Kobold. Vor Zeiten — fährt er fort — „mengte man denselben mit 3 Theilen Quarz, jetzo ist er ziemlich rein.“ Spätere Schriftsteller nahmen dagegen an, der Kieselzuschlag gehöre wesentlich zur Saflorbereitung; so Meyer in seinem Werke über die Schmaltefabrication und das Saflormachen, Frankfurt 1820. Er sagt S. 120: „Der Saflor ist „nichts anderes als ein auf einen gewissen Buchstaben hin „gerösteter und mit seinem auf einen solchen vertragenden Sand „vermengter Kobald.“ (Das wäre mithin ein Theil der Blaufarbenbeschickung.) Berzelius in seinem Lehrbuche der Chemie, B. 2. der Wöhler'schen Uebersetzung, S. 341, giebt ebenfalls an: „Zaffer (Saflor) ist ein geröstetes Kobalt„erz, welches mit dem doppelten Gewicht Quarzpulver gemengt „und mit Wasser angefeuchtet, in Tonnen eingepackt, hart „wird.“ Vermöge der Voraussetzung, dass der Saflor Kiesel enthalten müsse, hat man denn neuerlich in Schweden die unter c. (s. oben) bezeichnete Art von Saflor von reinerer Beschaffenheit zu bereiten angefangen, über welche Zubereitungsart unter andern Erdmann's Journ. für techn. u. ök. Chemie, B. 16, S. 133 die Auskunft giebt, dass man eine möglichst reine Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxyd in Wasser bereite und aus dieser das Kobaltsilicat durch eine Lösung von Kalisilicat in Wasser fälle.

Es fragt sich daher bei diesen verschiedenen Arten der Saflorbereitung: zu welchem Zwecke man das Fabricat in den Handel bringen will? Soll ein zu der Schmaltefabrication schon vorbereitetes mit Kiesel beschicktes Präparat geliefert werden, oder will man ein Fabricat in den Handel geben, dessen man sich bei den verschiedenen Arten der Potterie- und Glashüttengeschäfte oder auch in chemischen Laboratorien und in chemischen Farbefabriken, um verschiedene reinere Kobaltpräparate und Farben aus denselben darzustellen, bedienen könne? Das Letztere ist wohl immer der Zweck der Saflorbereitung — wie sie schon Lehmann lehrt, und nach den Nummern O.S., M.S., F.S. u. FF.S. bezeichnet, auf den vorzüglichsten Blaufarbenwerken Böhmens und Sachsens gewesen ist und jetzt es noch ist; indem solchen Werken nichts damit gedient sein kann, für andere Blaufarbenwerke eine halb vorbereitete Beschickung zu Blaufarbenglase zu liefern. Ueberdiess ist es ganz überflüssig, ein paar Centner Quarzpulver mit 1 Centner vorbereitetem Kobalterz weit zu transportiren, da jede Fabrik so viel des erstern, als sie für gut findet, zuschlagen kann. Da nun ferner das in Schweden neu verfertigte Kobaltsilicat immer zu blass ausfällt, um selbst als Farbe benutzt zu werden, so werden Potteriebesitzer immer besser thun, sie bereiten sich aus gewöhnlichen Safloren der bessern Nummern selbst gutes Kobaltoxyd und versetzen es nach Belieben mit feinem Kieselmehl, oder sie kaufen sich sogleich die reinen Kobaltpräparate, als Kobaltoxyd, arseniksaures Kobaltoxyd u. d. m. Hätte aber nach allem diesen nun eine Steingut- oder Porcellanfabrik sich Saflor von der Art b zur weitern Versetzung zu Wedgewood oder zur Glasur und Emailmalerei angekauft und eine der bessern Nummern von der Art a erwartet, so würde man sich bei deren Anwendung getäuscht finden und hätte mit Recht deshalb Klage zu führen. Hier muss ich jedoch anführen, dass die schwedischen Silicatsaflore, mit feiner Porcellan- oder Steinguterde versetzt, sich, wie ich durch Versuche fand, sehr schön und gleichförmig zu blauer Steingutwaare ausbrennen.

Wenn nun die eigentlichen Saflore als zum technischen Gebrauche gehörig vorbereitete Kobalterze, welche durch Vermengung gewisser Sorten Erze und deren völlige Abröstung

bereitet worden sind, betrachtet werden müssen, so werden diejenigen Saflore die besten sein, welche diesem Zwecke gemäss beschickt und bearbeitet worden sind, und ihr Werth wird von der grössern oder geringern Menge der in ihnen enthaltenen Kobaltoxydate abhängig sein.

Mehrfache Untersuchungen der dem Handel entnommenen Saflore dieser Art haben mir gezeigt, dass dieselben enthalten:

1) Kobaltperoxyd,
2) weniger Kobaltoxyd,
3) arseniksaures Kobaltoxyd,
4) arsenichtsaures Kobaltoxyd,
5) Nickeloxyd, nebst etwas arseniksaurem Nickeloxyd,
6) Eisenoxyd,
7) Wismuthoxyd,
8) Manganoxyd,
9) erdige Bestandtheile der die Kobalterze begleitenden Gang- und Gebirgsfossilien, vorwaltend kieselhaltig, doch auch, obgleich weniger, Thonerde, Kalkerde und Talkerde führend, seltener Schwerspath und Spuren von
10) Schwefelsäure.

Es werden daher diejenigen Erzsaflore die besten sein, welche von den Bestandtheilen 1. und 2. die grösste Menge enthalten. Die Bestandtheile 3. und 4. sind ebenfalls für die Anwendung der Saflore zu blauen Gläsern und Schmelzfarben nicht nachtheilig, und nur in den Fällen, in welchen man aus den Safloren reinere Kobaltpräparate darstellen will, wird man, da ausserdem eine grosse Menge Schwefelhydrogen zur Reinigung nöthig ist, lieber Saflore mit dem geringsten Gehalte der Arseniksäuren wünschen. Zu gemeineren blauen Glasuren für Töpfer-, ordinäre Steingut- und Fayenceglasuren, so wie für blaues Hohlglas u. s. w. wird mehrentheils die Verdünnung der Saflore durch die erdigen Bestandtheile so wie durch Wismuthoxyd nur den Nachtheil haben, dass man eine grössere Menge solcher ordinärer Saflore anzuwenden hat, und nur ein zu grosser Gehalt an Nickel- und Eisenoxyd könnte Veranlassung geben, dass sie ein sehr unreines Blau liefern würden.

Dass nun die Saflore um so besser ausfallen werden, je besser und kobaltreicher die Beschickung gemacht wird, ist

eine bekannte Sache, und man bezeichnet für den Käufer daher die Sorten mit O. ordinär, M. mittelmässig, F. fein und FF. sehr fein. Streng genommen, sollte man sich nur FF.S. ankaufen; indessen ist bei geringern Sorten, da wo sie ausreichen, auch der weit niedrigere Preis zu berücksichtigen, wie z. B. die sächsischen FF.S. auf dem Lager in Leipzig 65 — 70 Thlr., die O. S. aber nur 17 — 20 Thlr. der Centner zu stehen kommen. Steingutfabriken, wie diejenige, für welche ich hier schreibe, sollten dessenungeachtet zur Bereitung ihrer Präparate nur FF.S. und F.S. ankaufen.

Ohne hier nun auf die Beschreibung der Zubereitung der verschiedenen Arten der Saflore und ihrer Nummern einzugehen, will ich nur die Principien kurz anführen, nach welchen eine gute Saflorbereitung der Art a. betrieben werden muss.

1) Halte man die Kobalterze sogleich nach ihrer Gewinnung durch Handscheidung und Klaubearbeit so rein als möglich aus.

2) Man sorge für bestmögliche nasse Aufbereitung der Erze. Durch diese kann wenigstens der grösste Theil der erdigen Fossilien entfernt werden. Fein eingemengte metallische Fossilien, als Arsenikkies, Nickelglanz, Eisenkies, Wismuth u. dergl., können nicht wohl ausgewaschen werden, und man muss dieselben möglichst durch Ausklauben entfernen. Gediegener Wismuth in einiger Menge saigert sich indessen bei dem Rösten derber Erze in Haufen ab, oder man kann dergleichen Graupenerz auch (s. Meyer's Schmaltefabrication, S. 139 u. s. f.) in den Wismuthsaigeröfen durchsaigern.

3) Die Röstung muss nach den bekannten Principien einer völligen Abröstung (dem Todtrösten) zwar gelinde anfänglich, aber gegen das Ende der Röstung mit stärkerem Feuer betrieben werden. Zur Vermehrung des Kobaltgehaltes und zur Verminderung des Arsenikgehaltes ist es zweckmässig, die Erze, wenn sie rauchfrei glühen, noch einige Stunden lang mit einem Zusatz von Kohlenklein zu durchrösten. Diesen Zuschlag muss man in verschiedenen Gaben auf den Röstherd tragen, und wenn das Kohlenklein glüht, lässt es sich leicht — aber sonst nicht — mit dem Erze durchkrälen. Das Gemenge wird nun von Neuem Dämpfe von arsenichter Säure ausstossen, und erst wenn sich dergleichen bei dem dritten

oder vierten Zuschlage des Kohlenkleins nicht mehr zeigen, ist das Kobalterz als möglichst gut abgeröstet zu betrachten und giebt, je nach seinen Nummern, den besten Saflor.

NB. In einigen Fällen könnte es rathsam sein, das halb geröstete Erz zu mahlen und nochmals zu verwaschen. Die fortgesetzte Abröstung mit Kohlenklein, um noch einen Antheil von den Säuren des Arseniks zu entfernen, kann man auch nach Ankauf der Saflore in den Fabriken selbst unternehmen.

B. Das Probiren der Saflore.

1) Probiren der mit Kieselfossilien gemengten.

Die Untersuchung solcher Gemenge kann a) durch das äussere Ansehen, b) durch die Wägung und c) durch das Schlämmen vorgenommen werden. Da mir dergleichen Saflore unter ihrer wahren Bezeichnung nie zur Prüfung übergeben wurden und dieselben auch weder in Sachsen noch Böhmen im Handel zu beziehen sind, so stellte ich mir selbst einige Gemenge der Art zur Vergleichung her und fand:

Nr. 1. guter sächsischer Saflor, Muster F.S., Farbe röthlich grauschwarz; 1 Par. K. Zoll wog 685 Gran. Durch Schlämmen konnten keine erdigen Theile abgesondert werden.

Nr. 2. F.S. 1 Gewichtstheil; fein zerriebener weisser Sand 2 Th. Farbe aschgrau, wenig röthlich; 1 K. Zoll wog 465 Gran. Durch das Schlämmen konnten 1,75 des Sandmehles mit blassgrauer Farbe wieder abgesondert werden.

Nr. 3. F.S. 1 Th. und weisser Sand 3 Th.; Farbe licht aschgrau; 1 K. Zoll wog 430 Gran, und durch das Schlämmen wurden 2,5 des zur Mengung angewendeten Sandmehles wieder erhalten.

Nr. 4. F.S. 1 Th.; Quarzmehl 2 Th.; beide durch Zerreiben innig gemengt; Farbe wie Nr. 2. Gewicht eines K. Zolles 431 Gran. Von dem zugesetzten höchst feinen Quarzmehl erhielt ich durch die Schlämmprobe 1,87 pC. beinahe noch weiss wieder zurück*).

*) Die Gewichte andrer Saflorsorten betrugen: des norwegischen FF.S. 694 Gr., des sächsischen FF.S. 692 Gr., des norwegischen F.S. 609 Gr., des sächsischen M.S. 630 Gr., des sächsischen O.S. 585 Gr., und deren Gemenge mit 2 Theilen feinem Quarzmehl: 429, 427, 402, 415 und 398 Gran der P. Kubikzoll.

Dergleichen leicht vorzunehmende Prüfungen würden für die Ankäufer von Safloren nur nöthig werden, wenn sie solche Fabricate nicht unmittelbar von den Blaufarbenwerken oder deren Hauptniederlagen bezogen und eine absichtliche Verfälschung zu vermuthen hätten. Im letztern Falle ist noch zu berücksichtigen, dass man, um solchen Safloren das Ansehen der bessern zu geben, auf eine mögliche Versetzung derselben mit dunkel färbendem Braunstein oder Schwarzeisenstein und geröstetem gemahlenem Magneteisenstein u. d. m. zu sehen hat. Zuweilen kommen indessen auch quarzreiche gewöhnliche O.S. vor, welche sodann, wie weiter unten gelehrt wird, zu prüfen sind.

Uebrigens kann man auch dergleichen mit Kiesel gemengte Saflore wie gewöhnliche prüfen, um wenigstens zu erfahren, ob eine bessere oder geringere Sorte gewöhnlicher Saflore zur Vermengung mit Kiesel genommen worden ist.

Probiren der Kobaltsilicatsaflore.

Diese Fabricate sind leicht durch Digestion mit Salpetersäure zerlegbar. Man reibt sie fein und zerlegt sie durch das 6 bis 8fache ihres Gewichts Salpetersäure von 1,300 sp. G., bis die Kieselerde farblos und aufgequollen oder pulverig zurückbleibt. Letzteres ist der Fall, wenn sie — wie es immer geschehen sollte — vor dem Verkauf durchglüht sind.

Sind sie blos getrocknet und aufgerieben, so hat man eine bedeutende Menge Wasser in dem Silicathydrat mit angekauft. Die erhaltene salpetersaure Auflösung ist sodann (siehe weiter unten) mit den Musterflüssigkeiten zu vergleichen. Die rückbleibende völlig ausgesüsste Kieselerde kann sodann getrocknet, geglüht und verwogen werden.

Zwei Sorten, mir unter den Namen: neu schwedischer Zaffer Nr. 1. und 2. von einem Hamburger Handelshause übersendeter Proben, gaben aus 100 Gewichtstheilen:

Nr. 1., von der Farbe lichter Eschel, Kieselerde 42,5
Wasser 5,4.

Die Farbe der salpetersauren Solution stellte sich auf Nr. 2. der Musterflüssigkeiten; verrieth mithin einen recht reinen Kobaltgehalt des Zaffers.

Nr. 2, an Farbe ein bedeutendes lichter blau, gab Kieselerde 59,8 und Wasser 8,4.

Die Farbe der Auflösung war gleich der Nr. 1. Beide Zaffersorten waren demnach gut getrocknete, oder wenigstens nicht scharf durchglühte Kobaltsilicate.

3. *Probiren der gewöhnlichen Saflore.*

Wären die Saflore, wie mehrere Schriftsteller angeben, sämmtlich Gemenge zu der Blaufarbenbereitung bestimmt, so wäre das Probiren derselben einfach, und man dürfte nur durch die gewöhnliche Blaufarbenprobe untersuchen, ob sie das Muster des Blaufarbenglases gäben, welches sie durch ihren Buchstaben andeuten.

Nun ist zwar nicht zu leugnen, dass solche Proben einigermaassen zum Zwecke führen. Da aber eigentliche Blaufarbengemenge nicht selten auch rohe oder verschiedenartig geröstete Kobalterze erhalten und die eigentlichen Saflore alle möglichst gut abgeröstet sind, so kann die gewöhnliche allgemein bekannte Blaufarbenprobe für Potteriebesitzer u. a. m. nicht ausreichen.

Die quantitative Analyse der Saflore würde nun allerdings am sichersten die Güte eines Saflors angeben*). Da eine solche aber viel Zeit und Mühe erfordert, so dürfte dieselbe von den Werkbesitzern, welche Saflore verbrauchen, schwerlich zu unternehmen sein. Eine Betriebsprobe, welche ohne Weitläufigkeit nur den Gehalt einer Saflorsorte an reinen Kobaltoxydaten angäbe, weiss ich ebenfalls nicht vorzuschlagen. Daher habe ich mich denn seit längerer Zeit folgender Probirmethode bedient:

a) Die zu untersuchenden Saflore werden reducirend verschmolzen. Man vermengt 100 Gran Saflore — die bessern Sorten mit 200 Gran, die geringern mit 300 Gran schwarzem Fluss — und setzt die Gemenge mit 100 Gran trocknem Koch-

*) Genauere Analysen verschiedener Saflorsorten fehlen noch im Gebiete der analytischen Chemie. Berthier in seinem Handbuche der metall. analytischen Chemie, übersetzt von Kersten, giebt im 2ten Theile S. 333 an: Saflor, aus Glanzkobalt bereitet, bestehe aus Kobaltoxyd 60,1; Arseniksäure 32,2; Eisenoxyd 4,6; ungeröstetem Erz 2,6. So rein kommen Saflore selten oder gar nicht im Handel vor; auch enthalten sie immer Peroxyd und weniger Arseniksäure.

salz bedeckt in Probirduten in einen gut ziehenden Windofen, in welchem die Schwarzkupferproben gut gerathen, ein. Durch diese Reductionsprobe wird man Könige von sehr verschiedenem Gewichte, d. i. von 20 bis 50 pC. Differenz, erhalten. Diese Kobaltkönige, welche ich dem Magnet mehr oder weniger folgsam fand, sind aber nun von sehr verschiedener Güte. Daher bereite ich, um ihre Güte zu schätzen, sodann

b) zwei Reihen von Mustersolutionen zur Vergleichung durch die Farbe der durch Auflösung der Könige erhaltenen Solutionen, und zwar, da die Güte der Saflore ganz vorzüglich durch ihren Eisen- und Nickeloxydgehalt bedingt wird, zwei Reihen von Eisen- und Nickelsolutionen mit mehr oder weniger Kobaltsolution versetzt, wobei zu bemerken ist, dass die Farbe der salpetersauren Nickelsolution durch wenige Procente einer salpetersauren Eisenoxydsolution bald überwunden wird, aber nicht die der Kobaltsolution, deren Gehalt von einigen Procenten schon der Eisensolution einen Stich in das Röthliche giebt.

Man bereite daher die Mustersolutionen zur Schätzung des Eisengehaltes, A:

Nr. 1a. aus 1 Theil trocknem, salpetersaurem, reinem Kobaltoxyd in 10 Theilen Wasser. Diese Solution enthält 4,5 pC. Kobaltoxyd und ist schön rosenroth von Farbe.

Nr. 1b. aus 1 Theil salpetersaurem Eisenoxyd in 10 Theilen Wasser, welche Auflösung 3,5 pC. Eisenoxyd enthält und von brauner Farbe erscheint.

Nun werden gemischt:

Nr.	2.	aus	5	pC.	Eisen	und	95	pC.	Kobaltsolution
„	3.	„	10	„	„	„	90	„	„
„	4.	„	15	„	„	„	85	„	„
„	5.	„	20	„	„	„	80	„	„
„	6.	„	25	„	„	„	75	„	„
„	7.	„	30	„	„	„	70	„	„
„	8.	„	35	„	„	„	65	„	„
„	9.	„	40	„	„	„	60	„	„
„	10.	„	45	„	„	„	55	„	„
„	11.	„	50	„	„	„	50	„	„

Die zweite Reihe von Musterflüssigkeiten auf den Nickelgehalt gründet sich auf die Erfahrung, dass eine reine Nickelsolution in kohlensaurem Ammoniak rein blau und die Kobaltsolution rein rosenroth von Farbe erscheint, und dass die Vermengung beider mehr oder weniger, und zwar leicht erkennbar, in das Blaurothe oder in das Rothblaue spielt.

Man bereite daher die zweite Reihe Muster B.

Nro. 1. a. 1 Theil wasserfreies salpetersaures Nickeloxyd in 10 Theilen Wasser, welche Auflösung 4,5procentig an Nikkeloxyd ausfällt. Man fälle diese Lösung mit einer aus einem Theile kohlensaurem Ammoniak und 4 Theilen Wasser bereiteten Flüssigkeit ganz genau so lange im Uebermaass, bis sich das fallende Hydrat wieder auflöst. Die Farbe dieser Auflösung ist nun rein blau.

Nro. 1. b. 1 Theil trocknes salpetersaures Kobaltoxyd in 10 Theilen Wasser eben so mit der kohlensauren Ammoniakflüssigkeit behandelt, giebt eine schöne satte rosenrothe Flüssigkeit.

Von diesen Solutionen werden gemengt:

Nro.	2.	5	Theile	der	Nickel-	und	95	der Kobaltauflösung
Nro.	3.	10	„	„	„	„	90	„ „
Nro.	4.	15	„	„	„	„	85	„ „
Nro.	5.	20	„	„	„	„	80	„ „
Nro.	6.	25	„	„	„	„	75	„ „
Nro.	7.	30	„	„	„	„	70	„ „
Nro.	8.	35	„	„	„	„	65	„ „
Nro.	9.	40	„	„	„	„	60	„ „
Nro.	10.	45	„	„	„	„	55	„ „
Nro.	11.	50	„	„	„	„	50	„ „

Die Bezeichnung dieser Musterflüssigkeiten von Nro. 1. b. bis Nro. 11. und Nro. 1. a. kann nun auch durch 1-, 2- 3grädig, oder nach Procenten der Gehalte ausgedrückt werden.

Summarisches Verfahren des Probirens.

1) Man wiegt die bei a. erhaltenen Metallkönige, woraus sich vor der Hand der verschiedene Gehalt der Saflore an Metall und an verschlackbaren erdigen Gemengen ergiebt.

2) Da es aber nicht allein auf das Gewicht, sondern auch auf die Güte des Metalles ankommt, so werden:

a) die Metallkönige gepulvert; b) in der Kälte allmählig mit dem 12fachen ihres Gewichtes Salpetersäure von 1,300 spec. Gew. in einem geräumigen Kölbchen übergossen; c) werden die Kölbchen mit ihrem Inhalte, sobald der Angriff in der Kälte vorüber ist, in das Sandbad gebracht und daselbst so lange erwärmt, bis eine röthliche halb trockne Salzmasse zurückbleibt; d) löst man das zurückbleibende Salz in 10 Theilen warmem Wasser auf und filtrirt e) nach einigem Stehen die Solution ab.

Diese filtrirten Solutionen werden nun in zwei Hälften getheilt, die eine für sich und die andere mit kohlensaurem Ammoniak (1 Th. in 4 Th. Wasser gelöst) übersättigt und filtrirt, mit den Musterflüssigkeiten A. und B. verglichen.

Die Musterflüssigkeiten werden am besten in kleinen wohl verschlossenen Cylindern von dünngeblasenem farblosem Glase, etwa ½ Zoll im Durchmesser und 5 bis 6 Zoll Höhe, aufbewahrt und zur Vergleichung an einem hellen Platze aufgestellt. Eben solche Gläser dienen nun auch zum Vergleichen selbst. Sollte die zu vergleichende Flüssigkeit, zu A. gehörig, etwas zu stark oder zu schwach gefärbt sein, so kann man sie leicht durch Verdünnung mit Wasser oder Eindampfung auf den richtigen Grad der Sättigung bringen.

Wer sich mit der Anstellung dieser Untersuchungsart beschäftigen will, wird bald finden, dass die Vergleichung mit den Mustern gar nicht schwer fällt und für den beabsichtigten Zweck die nöthige Genauigkeit gewährt.

Es bedarf übrigens keiner weitläufigen Auseinandersetzung, dass derjenige Saflor der beste ist, welcher den schwersten Metallkönig, dessen Auflösung sich den Musterflüssigkeiten A. Nro. 1. a. und B. Nro. 1. b. am meisten nähert, giebt, und umgekehrt zeigen Könige von geringem Gewichte und bei der Vergleichung den Musterflüssigkeiten A. 9 — 11. und B. 9—11. (zuweilen auch noch geringer) sich nähernd, nur O. S. an.

Ich habe bei mehrfach angestellten Proben sowohl Könige von 37 — 40 Gran Gewicht und auf die Muster A. 2 — 4. und B. 3 — 5. fallend, als auch nur 20 — 25 Gran schwere Könige auf 10 — 11. A. und B. gemustert, erhalten.

Dass man übrigens bei der Behandlung der Metallkönige mit Salpetersäure noch darauf Rücksicht nehmen kann, ob sie

mehr oder weniger arsenige Säure bei dem Anfange der Digestion absetzen, ob ihre Auflösung bei der Verdünnung mit Wasser Wismuthoxydhydrat fallen lässt und dergleichen mehr, versteht sich von selbst. Endlich bemerke ich noch, dass sich die technisch-chemische Prüfung der Saflore nach Beschaffenheit der Umstände noch weiter als in vorstehender Vorschrift auf das Gewicht der Saflorkönige und ihre Musterung angegeben worden ist, ausdehnen lässt, und ich theile schliesslich beispielsweise die Resultate einer solchen Prüfung eines sächsischen FF.S., wie derselbe im Handel zu haben ist, mit.

a) Farbe des untersuchten Saflors, aufgerieben, grauschwarz, in das Röthliche schielend.

b) Dem Magnete nicht folgsam.

c) Gewicht eines Par. K. Z. 691 Gran Nürnb. Apoth. Gew.

d) Gab bei der Röstung für sich keinen arsenikalischen Dampf.

e) Bei der Röstung mit Kohlenklein ziemlich viel desselben, und 100 Saflor verloren dadurch 11,7 am Gewicht durch Desoxydation.

f) 1 Gran FF.S. mit eben so viel Quarzmehl und reinem basisch kohlensaurem Kali durch die Oxydationsflamme des Löthrohres geschmolzen, gab eine blauschwarze, undurchsichtige Glasperle, welche im Achatmörser mit etwas Wasser aufgerieben eine der besten FF.C. lieferte.

g) Die Digestion des FF.S. mit Salpetersäure bis zu völliger Ausziehung der Kobaltoxydate hinterliess 43,3 p. C. eines kieselreichen, fast entfärbten Rückstandes.

h) 100 Gran des FF.S. mit 250 Gran saurem schwefelsaurem Kali nach Liebig's Methode so lange im hessischen Tiegel geschmolzen, bis sich keine Dämpfe mehr entwickelten, und die geschmolzene Masse zerrieben mit Wasser ausgekocht, gaben eine rosenrothe Lösung, aus welcher durch eine Lösung des Fuchs'schen Wasserglases schön blaues Kobaltoxydsilicat niedergeschlagen wurde, welches nach dem Trocknen blässer, aber nach dem Glühen wieder dunkler erschien und dann 102,8 Gran wog.

i) Die Reduction des FF.S. durch schwarzen Fluss gab einen Metallkönig von 37,5 p. C. Gewicht.

k) Bei der Musterung auf die oben gelehrte Art wurde der Saflorkönig = Muster A. Nr. 4. und B. Nro. 3. gefunden.

I) Bei der Prüfung mit Salpetersäure zeigte ein zweites durch schwarzen Fluss dargestelltes Saflormetall nur eine Spur von Wismuth, aber durch Schwefelhydrogen ziemlich viel Arseniksäure.

Es zeigte sich mithin der untersuchte Saflor, seiner Bezeichnung entsprechend, von vorzüglicher Güte.

LIV.

Ueber den sogenannten englischen Mastic-Cement *).

Von

Dr. Heeren.

In London, Paris, Antwerpen und anderen Orten wird seit einer Reihe von Jahren eine Masse verarbeitet, welche in England Mastic-Cement, in Belgien Mastic, in Frankreich pierre artificielle genannt wird und deren man sich theils zur Anfertigung von Statuen und dergl. Kunstwerken, theils zu architektonischen Verzierungen, als einer Art künstlichen Sandsteins, theils zum Ausfugen der Mauersteine so wie zur Reparatur alter Mauerwerke und schadhaft gewordener Sandsteine bedient, und welche wegen mehrerer besonders schätzbarer Eigenschaften einer allgemeinen Verbreitung gewiss nicht unwürdig ist.

Eine Fabrik von Statuen aus dieser Masse, Hrn. Dedreu gehörig, habe ich im Jahre 1828 in Paris so wie eine andere Hrn. Josson gehörige Fabrik in Antwerpen besucht; in dieser letztern wurde diese Masse hauptsächlich zum Zweck der Bekleidung von Gebäuden, zur Herstellung von Terrassen und anderen der Witterung stark ausgesetzten Gegenständen verfertigt und verkauft und wurde (was als ein Beweis von der Anerkennung ihrer Brauchbarkeit von Seiten der städtischen Behörde gelten kann), wie ich mich durch den Augenschein überzeugt habe, zur Reparatur schadhaft gewordener den Einflüssen der Witterung besonders exponirter Stellen in der obern Spitze des Antwerpener Doms verwendet. Dieselbe Masse wird gegenwärtig in Hamburg, wo man sie aus England be-

*) Aus den Mittheilungen des Hannöverischen Gewerbevereins, 14. Lieferung.

zieht, zur Erzeugung von Fliesen und anderen Gegenständen, die sonst in Sandstein gearbeitet werden, benutzt und findet, theils ihrer Güte, theils ihrer Wohlfeilheit wegen (sie soll dort bedeutend wohlfeiler kommen als Sandstein), vielen Beifall.

Die Zusammensetzung dieser Masse habe ich sowohl bei meinem Besuche der Josson'schen Fabrik, wo deren Herstellung übrigens geheim gehalten wurde, als auch durch eine vor Kurzem in dem chemischen Laboratorium der hiesigen höheren Gewerbeschule unter meiner Aufsicht angestellte chemische Analyse des jetzt in Hamburg gebrauchten englischen Mastic-Cements kennen gelernt, und Versuche, dieselbe nachzubilden, haben ein vollkommen genügendes Resultat gegeben.

Es ist nämlich eine Mischung von Sand, fein gestossenem Kalkstein und ein wenig sehr fein pulverisirter Bleiglätte, welche mit Leinöl angemacht und so verarbeitet werden. Diese Mischung zeigt im frisch bereiteten Zustande wenig Zusammenhang, doch nach 24 bis 48 Stunden wird sie ziemlich fest; nach Verlauf von einigen Wochen giebt sie bereits der Festigkeit eines gewöhnlichen Sandsteins wenig nach und in Zeit von einem halben Jahre, oft schon früher, ist die Masse so hart geworden, dass sie am Stahle Funken giebt.

Der eigentlich bindende Theil dieser Composition ist offenbar eine sich erzeugende Verbindung zwischen der Bleiglätte und dem Leinöl (eine Art Bleiseife), während zugleich ein Theil des Oeles durch seine Berührung mit der Luft, nach der bekannten Eigenschaft der trocknenden Oele, erhärtet und den Zusammenhang des Ganzen noch vermehrt. Sand und Kalkstein geben den Körper oder die Hauptmasse des Ganzen ab, indem die Körnchen derselben durch das eben bezeichnete Bindemittel verkittet werden. Man würde auch, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, den Kalkstein weglassen und allein Sand nehmen können; die Masse wird dann aber etwas porös. Um dieses zu vermeiden und die feinen Zwischenräume zwischen den einzelnen Sandkörnchen zu füllen, wird nun aber ein anderes feines Steinpulver, und zwar Kalksteinpulver, zugesetzt, weil unter den weicheren, leicht pulverisirbaren Steinarten diese in der Regel am wohlfeilsten zu haben ist. Doch leisten auch andere Steinpulver denselben Dienst. So habe ich statt des Kalksteins den beim Behauen der Sandsteine abfallen-

den Staub angewendet und eine ungemein harte Masse bekommen. Ziegelmehl schien weniger gut zu sein.

Die Masse des Herrn Josson in Antwerpen sollte, so weit ich diess in seiner Fabrik herausbringen konnte, aus

30	Gewichtstheilen	Sand
70	„	Kalkstein
3	„	Bleiglätte
103		

bestehen; dagegen besteht die englische Masse nach der chemischen Analyse in ganzen Zahlen aus

35	Gewichtstheilen	Sand
62	„	Kalkstein
3	„	Bleiglätte
100.		

Ob nun die Antwerpener Masse in ihrer Zusammensetzung von der englischen wirklich abweicht, was sehr möglich ist, oder ob die erlangte Auskunft über das Gewichtsverhältniss der Bestandtheile unrichtig war, muss ich dahin gestellt sein lassen; in dem Resultate der chemischen Analyse kann wenigstens kein erheblicher Fehler vorkommen. Bei meinen Versuchen, den Mastic-Cement nachzubilden, wobei als Zusatz zu dem Sande theils Kalkstein- theils Sandsteinpulver genommen wurde, habe ich sehr verschiedene Verhältnisse versucht, wodurch jedoch keine sehr bedeutenden Unterschiede in der Qualität der Masse hervortreten. Wurde Kalkstein angewendet, so bewirkte ein allzugrosser Zusatz desselben verminderte Härte, ein zu geringer dagegen Porosität des Productes. Am härtesten, feinsten, überhaupt am schönsten fiel die Masse aus, wenn nur Sandsteinpulver ohne Sand- oder Kalkzusatz, und zwar mit einer bedeutenden Menge, etwa 10 bis 12 Procent Bleiglätte vermischt, angewendet wurde; doch würde eine solche Mischung im Grossen natürlich zu theuer werden.

Zu 100 Gewichtstheilen dieser pulverförmigen Masse werden dann 7 Gewichtstheile Leinöl (je älter desto besser) gegeben und das Ganze wird recht sorgfältig durchgearbeitet, um namentlich eine möglichst gleichförmige Vertheilung der Bleiglätte zu erzielen. Das Ganze hat in diesem frisch angemachten Zustande wenig Zusammenhang, kaum mehr als feuchter Sand. Zähigkeit oder sogar Fettigkeit, wie diese beim

Thon, Kalkmörtel und römischen Cemente sich findet, fehlt ihr fast ganz, wodurch die fernere Verarbeitung allerdings in etwas erschwert wird. Wo es angeht, ist es daher am besten, die Masse in Formen fest einzustampfen und erst nach Verlauf von ein paar Tagen, wenn sie hinlänglichen Zusammenhang erlangt hat, sie herauszunehmen. Wendet man statt des Leinöls den allerdings etwas theuerern Leinölfirniss an, so geht die Erhärtung noch bedeutend schneller von Statten.

Je fester übrigens die Masse zusammengedrückt wird, um so härter und dem Wasser undurchdringlicher fällt sie aus; man muss hier bei der Bearbeitung durch mechanische Verdichtung den Mangel einer innern Fettigkeit zu ersetzen suchen. Hat aber die Masse erst einmal angezogen, so behält sie die ihr ertheilte Dichtigkeit unverändert bei.

Wenn man beabsichtigt, einen weissen Sandstein nachzubilden, so muss man recht reinen Sand und möglichst hellen Kalkstein anwenden. Der in dem englischen Mastic-Cement enthaltene Kalkstein ist fast kreideweiss und ziemlich weich, doch viel härter als Kreide, wie sich dergleichen in England an verschiedenen Puncten findet. In der Antwerpener Fabrik wurde der eigenthümlich lockere kieselhaltige Kalkstein (s. g. Tripelkalkstein) von dem Petersberge bei Mastrich angewandt. Auch im Hannover'schen würde sich bei einigen Versuchen gewiss bald ein passender Kalkstein finden; so z. B. findet sich in dem (zufälliger Weise mit dem so eben genannten Mastricher Petersberge gleichnamigen) Petersberge bei Goslar ein sehr weisser, wenn auch etwas härterer Kalkstein.

Die Lockerheit oder Weichheit des Kalksteins ist übrigens nur in so fern wünschenswerth, als das Pulverisiren dadurch erleichtert wird. Proben mit dem freilich auch nicht ganz harten Kalkstein vom Lindener Berge bei Hannover haben ein sehr gutes Resultat gegeben, nur fällt die Farbe der Masse etwas dunkler aus als die des schönen Sandsteins. Versuche dagegen, eigentliche Kreide anzuwenden, blieben ohne Erfolg, indem dadurch ein Product erlangt wurde, welches dem gewöhnlichen Glaserkitt sehr nahe kam.

Das Pulverisiren des Kalksteins geschah in der Antwerpener Fabrik mittelst eines schweren eisernen Rades oder viel-

mehr einer Walze, welche in verticaler Richtung durch eine starke Achse geführt, in einer kreisrunden Rinne durch Pferdekraft herumgetrieben wurde und den untergelegten Kalkstein zermalmte: eine Einrichtung, die bekanntlich auch in Oelmühlen zum Zerquetschen der Samen, in Pulvermühlen und sonst zu ähnlichen Zwecken angewendet wird.

Sollen nun aus dieser Masse Statuen verfertigt werden, so ist es nöthig, um dem Ganzen die gehörige Festigkeit zu geben und namentlich das Abbrechen der Arme, Beine und anderer dünnen Theile zu verhindern, aus eisernen durch Schrauben oder Nieten verbundenen Stangen eine Art Gerippe zu bilden, welches in die Form hineingebracht und um welches die Masse eingestampft wird.

Das Formen von Fliesen und verschiedenen architektonischen Verzierungen kann natürlich viel einfacher geschehen und verursacht nicht die geringsten Schwierigkeiten.

Soll jedoch die Masse nur einen dünnen Ueberzug oder Putz auf Mauern bilden, so wird es nöthig, die wenigstens an der Oberfläche gehörig trocken gewordene Mauer, um das Anhaften der Masse zu befördern, vorher mit Leinöl zu tränken und dann erst den Mastic-Cement aufzutragen. Da die Anbringung eines solchen Mastic-Cement-Ueberzuges an verticalen Mauern besonders wegen des geringen Zusammenhanges der frischen Masse für Arbeiter, welche in seiner Behandlung noch unerfahren sind, Schwierigkeiten darbietet, so wird es nicht überflüssig sein, das Verfahren hierbei, so wie es mir von Herrn Josson mitgetheilt ist, einzuschalten.

Man reinigt nämlich zuerst die zu überziehende Mauer von Staub, Kalk oder Mörtel, die sich etwa darauf befinden könnten, und sucht überhaupt die Steine völlig bloss zu legen.

Hierauf trägt ein Arbeiter mittelst eines Pinsels in kleinen Portionen und in dem Maasse, wie er mit der Verputzung der Mauer weiter fortschreitet, Leinöl oder, was noch besser ist, Leinölfirniss (mit Bleiglätte gekochtes Leinöl) gehörig stark auf, so dass die Oberfläche der Steine damit durchdrungen wird. Er nimmt dann eine Portion fertig angemachten Mastic-Cement auf seine sogenannte Dünnscheibe, hält diese horizontal fest gegen die Mauer und breitet mittelst eines hölzernen Handbretes den Mastic auf der mit Leinöl getränkten Stelle

der Mauer aus, indem er zuerst nur ganz mässig drückt und beim wiederholten Ueberstreichen den Druck allmählig verstärkt. Ungeübte Arbeiter pflegen leicht zu stark zu drücken, wodurch die Masse wieder abfällt. Sollten die Steine nicht hinreichend Leinöl bekommen haben, so pflegt ebenfalls der Mastic gern wieder abzufallen. Man streicht dann die Stelle noch einmal dünn mit Leinölfirniss und trägt den Mastic wieder auf. Ist die Lage gehörig angebracht und festgestrichen, so nimmt der Arbeiter seine stählerne Mauerkelle und sucht mittelst derselben die Oberfläche durch vorsichtiges Streichen immer nach einer und derselben Richtung und unter mässigem Druck zu verdichten und zu glätten. (Durch abwechselndes Hin- und Herstreichen werden die Poren an der Oberfläche weniger vollkommen geschlossen.) Die auf solche Weise angebrachte Lage muss wenigstens ¼ Zoll dick sein, weil, wenn sie dünner gegeben wird, sie nachher wohl hier und da sich ablöst und Beulen wirft.

Sollen Mauern überzogen werden, die an dem sogenannten Salpeterfrass leiden, an welchen der Mastic-Cement weniger gut haftet, so müssen die Steine mittelst des Hammers rauh gehauen und muss der Firniss recht stark aufgetragen werden. Man giebt in diesem Falle der Lage eine Dicke von 4 bis 5 Linien.

Soll eine Mauer blos ausgefugt werden, so reinigt man zuerst sorgfältig die Fugen von Staub oder anderen etwa darin befindlichen fremdartigen Körpern; hierauf streicht man sie mit Leinöl aus und füllt sie nun mit Mastic-Cement; dieser wird dann mittelst eines schmalen Holzes, welches man aufsetzt und worauf man mit dem Hammer schlägt, fest hineingetrieben. Ist die Fuge auf solche Weise gefüllt, so streicht man die Masse mit der Spitze einer Mauerkelle glatt.

Kommt es darauf an, Steine auszubessern, an welchen Ecken abgestossen oder welche sonst beschädigt sind, so sucht man zuerst durch Behauen der Stelle eine reine Oberfläche zu geben, wobei es vortheilhaft ist, die Oberfläche rauh zu lassen. Man tränkt sie dann mit Leinölfirniss und trägt den Mastic auf. Wenn bei solchen Reparaturen stark hervorspringende Theile anzusetzen sind, so kann es nöthig werden, das Abfallen der frischen wenig zusammenhängenden Masse dadurch zu verhin-

dern, dass man in die Oberfläche des Steines einige Nägel so weit einlässt, dass sie mit den herausragenden oberen Enden der Masse den nöthigen Halt verschaffen. In anderen Fällen, z. B. bei der Herstellung stark überhängender Gesimse, ist es am rathsamsten, dem Mastic bis zu seiner Erhärtung durch angebrachte hölzerne Leisten den erforderlichen Stützpunct zu geben, welche man nach einigen Tagen, wo die Masse im Stande sein wird, sich selbst zu tragen, wieder wegnimmt. Bei horizontalen Terrassen, Dachbedeckungen und dergleichen fällt natürlich die Schwierigkeit der Anbringung eines solchen Putzes grösstentheils weg.

Wenn nun gleich die Verarbeitung des Mastic-Cementes in gewissen Fällen mit nicht unerheblichen Umständen verknüpft ist, wie aus der so eben gegebenen Anleitung erhellt, so liefert er dagegen auch einen sehr harten sandsteinartigen Körper, welcher sich durch völlige Wasserdichtheit besonders auszeichnet, wie sich das leicht von einem ganz mit Oel getränkten Körper erwarten lässt. Das Alter scheint dieser Eigenschaft nicht zu schaden, wenigstens besitze ich ein vor nunmehr zehn Jahren aus Antwerpen mitgebrachtes Stück, welches, mit Wasser betupft, dasselbe nicht im geringsten einsaugt, sondern worauf das Wasser wie auf einer Metallplatte stehen bleibt. Deswegen müssen sich die aus dem Mastic-Cement verfertigten Figuren besonders zur Aufstellung im Freien eignen, während Gips der Witterung sehr wenig trotzt.

Aber auch abgesehen von der wasserdichten Beschaffenheit des Mastic-Cementes wird er sich zur Erzeugung eines künstlichen Sandsteins besonders in solchen Fällen eignen, wo viele Stücke von einer und derselben Gestalt verlangt werden, indem dann die Herstellung einer oder einiger Formen sich gewiss verinteressiren wird. Die Formen würden sich da, wo die Gestalt nicht sehr einfach ist, wohl am besten aus Gips anfertigen lassen; bei ganz einfachen Gestalten, als Fliesen und dergleichen, werden hölzerne Formen leicht herzustellen sein; nur wo einzelne oder wenige Stücke von besonderer Gestalt zu bilden sind, möchte es jedenfalls wohlfeiler werden, sie aus Sandstein hauen zu lassen.

Die Hauptconcurrenz dürfte dieser Mastic-Cement mit dem römischen Cemente zu bestehen haben, welcher dem Wasser

ebenfalls, doch schwerlich in demselben Grade, undurchdringlich ist und vor welchem ersterer mir noch den Vorzug einer grossen Zähigkeit, fast Biegsamkeit zu haben scheint, in Folge deren ein Aufreissen oder Rissigwerden bei ihm gewiss nicht zu befürchten ist. Doch kann es nicht meine Absicht sein, zu Gunsten dieses neuen Materials die allerdings vorzüglichen Eigenschaften des römischen Cements irgend verkleinern zu wollen; die Erfahrung wird am besten entscheiden, welchem unter beiden der Vorzug gebührt, oder ob für gewisse Zwecke das eine Material, für andere das andre vorzuziehen sein wird.

Es genüge, hier auf diesen Körper aufmerksam gemacht und zu seiner Prüfung im Grossen aufgefordert zu haben.

Nachträglich bemerke ich, dass ich gegenwärtig mit Versuchen beschäftigt bin, eine Masse dieser Art aus blossem feinem Sande und Bleiglätte, ohne alles andere Steinpulver, zu bilden, welche, wenn die Menge der Bleiglätte nicht zu gering ist und sich auf wenigstens 6 Procent beläuft, ein sehr gutes Resultat zu geben versprechen.

LV.

Zur nähern Kenntniss der Rhodizonsäure und einiger ihrer Verbindungen.

Von

A. Werner.

Ich hatte durch mehrmalige Destillationen von Kalium eine kleine Quantität Kohlenstoffkalium gesammelt, welches ich zur versuchsweisen Darstellung der Rhodizonsäure zu verwenden beschloss. Ich gedachte sowohl die Darstellungsweise von Heller prüfungsweise zu benutzen als auch einen andern Weg einzuschlagen. Meine Resultate, die von denen Heller's sehr abweichen, sind folgende: Das als feines Pulver erhaltene Kohlenoxydkalium wurde durch Schlämmen mit Steinöl vom Metalle getrennt, was sehr leicht und so vollkommen geschah, dass nur Spuren von Kalium zurückblieben; nachdem sich das Kohlenoxydkalium abgelagert hatte, wurde das darüber stehende Bergöl abgegossen und die zurückgebliebene schwarze Masse mit Alkohol von 0,820 so lange wiederholt

macerirt, als sie sich noch merklich färbte. Derselbe hatte eine bräunliche Substanz nebst Kali ausgezogen, erschien davon stark gelb gefärbt, mit vielem Steinöl angeschwängert; ein kleiner Theil davon, abgedampft und wieder gelöst, färbte das Wasser schön roth; diese Substanz verdiente eine genauere Untersuchung. Das nun gut ausgewaschene Kohlenoxydkalium wurde auf ein Filter gebracht und, nachdem der Alkohol durchgeflossen, selbiges mittelst einer mit Alkohol gefüllten Spritzflasche in einen Punct zusammengetrieben, dann auf eine Ziegelplatte gebracht, mit Fliesspapier belegt und durch eine zweite Ziegelplatte beschwert. So blieb die Masse über Nacht. Des andern Tages fand ich das Kohlenoxydkalium ganz unverändert; es wurde nun in einer Reibschale mit Wasser angerieben, in einen Kolben geschüttet und darin schnell mit vielem Wasser verdünnt, wobei das schwarze Kohlenoxydkalium sich in dunkel kirschrothe Flocken von rhodizonsaurem Kali verwandelt hatte, welche sich schnell absetzten; jetzt wurde der Kolben vollends mit Wasser angefüllt und verkorkt der Ruhe überlassen.

Zur Zerlegung des Kohlenoxydkaliums ist eine bestimmte Menge Wasser erforderlich; man setze eher zu viel als zu wenig zu und beeile sich mit dieser Arbeit, denn im ersten Falle erleidet man keinen Verlust, im zweiten aber einen bedeutenden durch die schnelle Bildung von krokonsaurem Kali, in welchem Falle man die gelb gefärbte über dem rhodizonsauren Kali stehende Flüssigkeit nur abzudampfen braucht, wo es dann in langen goldgelben Nadeln herauskrystallisirt. Die bei gut gelungener Arbeit farblose Flüssigkeit wird abgegossen, das rhodizonsaure Kali in ein kleineres verschliessbares Gefäss gebracht und ein bis zweimal durch wiederholtes Aufgiessen reinen Wassers ausgewaschen. Es ist zwar nicht rein, enthält beigemengt fein zertheilte Kohle, einen eigenthümlichen schwarzen, harzartigen Stoff, der in kochendem Wasser schmierig wird und dasselbe schwach gelb färbt, ist aber zur Darstellung der Säure vollkommen geeignet.

1. Ein Theil dieser ausgezeichnet schönen purpurrothen Verbindung wurde nun nach Heller mit durch Alkohol verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Ich wich von seiner Angabe blos darin ab, dass ich nicht absoluten Alkohol, der mir gerade nicht zur Hand war, sondern von 0,820 nahm. Zu dem

mit Alkohol vertheilten rhodizonsauren Kali wurde ebenfalls mit Alkohol stark verdünnte Schwefelsäure tropfenweise nach und nach zugesetzt und die Mischung ganz gelind erwärmt. Die Zerlegung erfolgte schnell, die rothe Farbe des Salzes verschwand, schwefelsaures Kali, ein kleiner Theil unzerlegtes rhodizonsaures Kali und Kohle lagerten sich ab und die darüber stehende Flüssigkeit reagirte sauer, schmeckte schwach herbe und hatte eine tief purpurrothe Farbe. Reagentien zeigten keine Gegenwart der Schwefelsäure. Nun wurde die Flüssigkeit auf Rhodizonsäure geprüft und durch sie die Anwesenheit der fraglichen Säure ausser Zweifel gestellt.

2. Ein anderer Theil des in Wasser vertheilten rhodizonsauren Kali's wurde mit mehr Wasser verdünnt und mit tropfenweise zugesetzter Weinsäure-Auflösung bei sehr gelinder Wärme behandelt. Die Zerlegung erfolgte nicht minder schnell, die verdünnte Flüssigkeit war gelblich-roth, Reagentien zeigten die Anwesenheit der Rhodizonsäure, der Bodensatz enthielt Weinstein und die schwarze kohlehaltige Substanz. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mehr verdünnt und die eine Hälfte derselben mit essigsaurem Baryt, die andere aber mit essigsaurem Blei gefällt. Die Rhodizonsäure hat ausgezeichnet grosse Verwandtschaft zu den Basen; den Beweis dafür liefert auch dieses, dass aus einer überschüssige Weinsäure enthaltenden Flüssigkeit bei hinreichender Verdünnung nicht früher weinsaurer Baryt und Blei gefällt werden als bis alle Rhodizonsäure ausgeschieden worden. Die gewaschenen Niederschläge wurden getrocknet.

3. Der dritte und letzte Theil des rhodizonsauren Kali's wurde mit gelöstem Chlorbarium in einem verschliessbaren Glase in Berührung gebracht und öfter umgeschüttelt. Schon nach einigen Stunden erfolgte die Zerlegung, indem salzsaures Kali und rhodizonsaurer Baryt von rosenrother Farbe entstanden. Letzterer wurde gut ausgewaschen.

Jetzt ward zur Reindarstellung der Rhodizonsäure geschritten. Die sub 1. erhaltene purpurrothe Auflösung wurde nun auf einer Lampe in gelindester Wärme abgedampft; nach kurzer Zeit zeigten sich am Rande der Abrauchschale rings um die Flüssigkeit nadelförmige schwarze Krystalle, die Abdampfung wurde bis auf $\frac{1}{6}$ der Flüssigkeit fortgesetzt, dann das

Gefäss unter eine Glasglocke gestellt. Ich konnte die Krystallisation von ihrer Entstehung an genau bemerken und sah vollkommen ausgebildete Nadeln sich über einander kreuzen und durch federartige Anhäufungen von allen Seiten vermehrt werden. Die Flüssigkeit wurde von den Krystallen später abgegossen und weiter abgedampft; da sie aber keine Krystalle mehr gab und röthliche gummiartige Flocken in ihr herumschwammen, so wurde, um der Zersetzung vorzubeugen, selbige verdünnt und mit essigsaurem Baryt gefällt.

Der sub 2. erhaltene rhodizonsaure Baryt und rhodizonsaures Bleioxyd wurden mit Wasser abgerieben und mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure in Digestion gestellt. Die Temperatur wurde bis auf 70° R. gesteigert und durch mehrere Stunden unterhalten, doch erfolgte keine Zerlegung. Die Salze wurden ausgewaschen und zur anderweitigen Zerlegung verwendet. Das rhodizonsaure Blei wurde nämlich durch Hydrothionsäure zerlegt, die Zersetzung erfolgte sehr schnell und vollständig, im Gegentheile der Angabe von Heller, dem sie nicht gelingen wollte. Die filtrirte Flüssigkeit war schwach gelblich gefärbt, gab die bekannten Reactionen der Rhodizonsäure, färbte sich beim Abdampfen immer dunkler und wurde zuletzt tief roth. Am Rande um die Flüssigkeit zeigte sich bald die oben bemerkte Krystallisation, die Abdampfung wurde bis auf ¼ der Flüssigkeit fortgesetzt und dann das Gefäss unter eine Glocke gestellt. Hier erfolgte die Krystallisation von derselben dunkeln Farbe, aber anderer Gestalt, bedingt wahrscheinlich durch die geringere Dichtheit der Flüssigkeit; es entstanden nämlich vollkommen ausgebildete Dodekaëder, an deren Spitzen und Ecken aber bald unregelmässige Anhäufungen stattfanden und dem Ganzen eine schwer bestimmbare Form ertheilten.

Jetzt blieb noch die Zerlegung des sub 3. erhaltenen rhodizonsauren Baryts übrig. Derselbe wurde noch feucht mit Wasser angerieben und mit sehr verdünnter tropfenweise zugesetzter Schwefelsäure zerlegt. Der früher rothe Niederschlag nimmt bald eine grauweisse Farbe an und die Zerlegung erfolgt vollständig; man verfährt am besten, wenn ein kleiner Theil rhodizonsaurer Baryt unzerlegt gelassen wird, was an der Farbe des Niederschlages leicht zu erkennen ist. Bei der

Abdampfung zeigten sich in Hinsicht der Farbe der Flüssigkeit, der Krystalle und ihrer Form dieselben Erscheinungen, die oben erwähnt wurden. Die Mutterlaugen von 2. und 3. wurden zusammen weiter abgedampft, lieferten noch wenige dunkel gefärbte Krystalle, doch zu meiner Verwunderung mit einigen kleinen glänzenden Nadeln untermengt. Die schwarzen Krystalle, die sich vermöge ihrer Reaction als wahre Rhodizonsäure zu erkennen gaben, wurden durch Behandeln mit Wasser vollkommen von den weissen Krystallen geschieden, deren Menge aber so gering war, dass ich keine Untersuchung damit vornehmen konnte; ich begnüge mich jetzt, die Aufmerksamkeit derjenigen darauf zu lenken, die sich in Zukunft mit diesem Stoffe beschäftigen werden.

Die Eigenschaften der durch diese Verfahrungsarten erhaltenen Rhodizonsäure sind folgende: Sie krystallisirt in den oben bezeichneten Gestalten, ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, ihre verdünnte Lösung ist gelb, die concentrirte tief roth, färbt organische Theile braunroth, an freier Luft wird sie allmählig zersetzt unter Bildung von Krokonsäure und Oxalsäure. Eine Lösung derselben, durch 4 Wochen der Luft ausgesetzt, zeigte noch einen grossen Gehalt an Rhodizonsäure; concentrirte Säuren, ihrer wässerigen Lösung zugesetzt, zerstören sie sehr schnell; sie röthet blaues Lackmuspapier, lässt aber rothes und gelbes unverändert; ihr Geschmack ist gelind herbe. Ihre Verwandtschaft zu den Basen ist ausgezeichnet gross; alle ihre Verbindungen sind theils schwer, theils ganz unlöslich, ihre Salze zeichnen sich durch eigenthümliche prachtvolle Farben aus; die Lösung der freien Säure schlägt salpetersaures Silberoxyd, salzsauren Strontian, salzsauren Baryt etc. nieder. Das vorzüglichste Reagens darauf fand ich an dem essigsauren Baryt, womit sie in verdünnten Flüssigkeiten einen besonders bei darauf fallendem Lichte herrlich rosenrothen Niederschlag, der in concentrirter Flüssigkeit tiefer purpurroth erscheint, hervorbringt; mit Kali in Weingeist gelöst, giebt sie einen kirschrothen Niederschlag von der ausgezeichnetsten Lebhaftigkeit und Tiefe; essigsaures Blei giebt eine nicht minder in ihrer Art schöne tief veilchenblaue Verbindung. Alle diese Verbindungen haben einen grössern oder mindern schimmernden grünlichen Metallglanz.

Die Farbe der Rhodizonsäure ist, gewöhnlich betrachtet, schwarz mit einem Stich ins Blaue, entfernt ähnlich dem aus krystallisirtem wolframsaurem Ammoniak durch Reduction mit Wasserstoffgas in der Glühhitze dargestellten Wolframsuboxyd; im Sonnenlichte aber betrachtet, erkennt der aufmerksame Beobachter ihre tief-purpurrothe Farbe, verbunden mit ausgezeichnet schönem lebhaftem Metallglanz.

In höherer Temperatur hat die Rhodizonsäure folgendes Verhalten: In einem Cylinder über der Spirituslampe erhitzt, giebt sie Wasser, entwickelt einen braunrothen Dampf, der sich an kälteren Theilen der Röhre mit gleicher Farbe anlegt; sie scheint also zum Theil bei gewisser Temperatur sublimirbar zu sein. Stärker erhitzt wird sie schwarz und stösst einen grauen, zuletzt einen gelblichen Dampf aus mit dem bekannten Geruch nach verbrannten organischen Stoffen. Ich erhitzte den Cylinder bis zum Weichwerden des Glases; es blieb dennoch ein kohliger Rückstand, der, mit Wasser übergossen, dasselbe gelb färbte unter Abscheidung von Kohle. Sehr empfindliches Lackmuspapier wurde kaum merklich geröthet und essigsaurer Baryt zeigte durch röthliche Färbung die Anwesenheit der Rhodizonsäure; Kali und essigsaures Blei bewirkten keine Veränderung. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt sie vollständig mit Hinterlassung von sehr wenig Asche, die, mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet, Lackmuspapier nicht veränderte.

Es fragt sich nun, wer erhielt die wahre Rhodizonsäure? Die Heller's ist weiss, von unbestimmbarer Krystallform, die meine tief purpurroth, schwarz, deutlich krystallisirt. Es fehlte mir an Kohlenoxydkalium, um Heller's Versuch genau wiederholen zu können und eine genaue Prüfung beider Producte einzuleiten. Liebig äusserte die Vermuthung, Heller's Rhodizonsäure wäre offenbar ein ätherschwefelsaures Kali; zeigt sie aber die oben angeführten Reactionen, so steht diese Vermuthung nicht fest und die Säure muss eine merkwürdige Modification erleiden, über die nur eine Elementaranalyse genauen Aufschluss ertheilen kann. Ich musste für jetzt meine Prüfung nur auf das Allgemeinste beschränken, denn eine genaue Analyse, die einer mehrmaligen Controle bedurfte, anzustellen, war gar nicht möglich, da alle diese Versuche nur mit wenigen

Granen ausgeführt wurden. Jetzt noch Einiges über die Verbindung der Rhodizonsäure mit Kali, Baryt und Blei.

Das rhodizonsaure Kali bereitet man sich am leichtesten rein, wenn die sub 1. angeführte alkoholische Lösung der Säure mit einer Kalilösung in Weingeist tropfenweise versetzt wird; es bildet sich ein tief kirschrother Niederschlag, der einen grünlichen, herrlichen Metallglanz zeigt, der sich vornehmlich an den Wänden des Glasgefässes als ein sehr zartes Häutchen absetzt und bei auffallendem Sonnenlichte am wahrnehmbarsten ist; man filtrirt dann und trocknet das Product zwischen Fliesspapier. Getrocknet hat es eine braunrothe Farbe, den grünlichen Glanz in geringerem Grade und bleibt an der Luft unverändert. Heller fand es sehr leicht löslich in Wasser, ich fand das Gegentheil; es ist sehr schwer löslich in kaltem und nur etwas mehr in heissem Wasser; mit Wasser in Berührung gesetzt, ohne aufgelöst zu sein, liess ich es wochenlang an der Luft stehen, ohne dass es sich merklich veränderte. Durch Glühen wird es in kohlensaures Kali zerlegt. Die Darstellung des rhodizonsauren Baryts ist sub 2. gezeigt worden. Seine Farbe ist lichter als die des Kalisalzes; aus einer verdünnten Lösung gefällt, ist derselbe rosenroth und vollkommen in Wasser unauflöslich. Durch das Trocknen nimmt er eine gelbrothe Farbe an mit nettem grünlichem Schimmer, zeigt aber im Sonnenschein den Glanz eines reducirten Metalles. Der rhodizonsaure Baryt ist etwas löslich in concentrirter Essigsäure, leicht zerlegbar in noch feuchtem Zustande, welcher zur Bereitung der Säure wohl geeignet. Wird derselbe trocken mit Wasser zum dünnen Breie angerieben und hierauf mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt, so erhält er eine schöne carminrothe Farbe; wird die darüber stehende gelbe Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand einigemal gewaschen, getrocknet und zerrieben, so behält er diese schöne Farbe, zeigt bei auffallendem Lichte den grünlichen Metallschimmer, scheint aber in seiner Zusammensetzung eine Veränderung erlitten zu haben. Die abgegossene Flüssigkeit enthält rhodizonsauren Baryt aufgelöst; zugesetztes Kali schlägt das entsprechende Salz nieder; der Baryt wird erst dann gefällt, wenn alle Rhodizonsäure ausgeschieden worden. Durch Glühhitze wird der rhodizonsaure Baryt in kohlensauren

Baryt zerlegt. Wird mit Wasser angeriebener rhodizonsaurer Baryt auf ähnliche Weise mit Salpetersäure und Phosphorsäure behandelt, so wird im ersten Falle das Salz licht roth, im zweiten hell gelbroth; die darüber stehende Flüssigkeit zeigte Reactionen der Krokonsäure. Werden diese drei Verbindungen des rhodizonsauren Baryts mit Salzsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure gelind erwärmt, so erfolgt die Umwandlung der Krokonsäure sehr bald und die Flüssigkeit wird schön gelb; aber bei der Siedhitze wird sie farblos; Reagentien zeigen keine Krokonsäure an und es sind neue Producte entstanden.

Das rhodizonsaure Blei ist tief veilchenblau, unlöslich in Wasser, wird in feuchtem Zustande leicht durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt, von Hydrothionsäure sowohl feucht als auch trocken sehr schnell. Sein Metallglanz ist schwächer als der des Kali- oder Barytsalzes; durch Glühen wird es zerstört. Mögen diese flüchtigen Versuche die Aufmerksamkeit derer erregen, die mehr Zeit diesem interressanten Gegenstande widmen können.

LVI.

Ueber die Zusammensetzung des Bienenwachses.

Von

H. Hess.

(Aus dem Bulletin scientifique de l'Acad. impér. de St. Pétersbourg. B. III. Nro. 22.)

Im Verlauf meiner Untersuchung über die Zusammensezzung der Zuckersäure *) hatte ich, wenn ich mich zur Darstellung derselben des Roggensatzmehles bediente, beständig beobachtet, dass nach dem Erkalten der durch Einwirkung der Salpetersäure erzeugten sauren Flüssigkeit eine fette Substanz auf derselben schwamm. Diess war nicht der Fall, wenn ich Kartoffelstärke oder Zucker anwandte. Diese fette Materie ähnelt ein wenig dem Wachse, ist löslich in Alkohol und besonders in Aether; sie verbindet sich leicht mit den Alkalien;

*) Die Mittheilung derselben wird nach Beendigung der Versuche des Unterzeichneten über denselben Gegenstand in einem der nächsten Hefte d. J. erfolgen. d. H.

die Verbindung ist löslich in Wasser und wird durch Säuren zersetzt. Durch Auflösen in Alkohol gereinigt und der Analyse unterworfen, lieferten 0,439 der Substanz 1,165 Kohlensäure und 0,48 Wasser. Daraus ergiebt sich:

Kohlenstoff	73,37
Wasserstoff	12,14
Sauerstoff	14,49
	100,00.

Dieses Resultat, selbst im Falle es ganz richtig wäre, konnte noch zu keiner Schlussfolgerung führen. In der That war diese Substanz unter dem Einfluss der Salpetersäure erhalten worden, und ihre ursprüngliche Zusammensetzung konnte durch ein so energisches Agens verändert sein. Es war indessen sehr leicht zu vermuthen, dass sie nichts war als ein Product der Einwirkung der Salpetersäure auf das Wachs.

Aber da, wie immer, wenn es sich darum handelt, die Abstammung einer Substanz zu erweisen, es unerlässlich ist, mit Sicherheit die Zusammensetzung der ursprünglichen Substanz zu kennen, so war ich vor Allem genöthigt, diesen Ausgangspunct zu verificiren, und es sind die zu diesem Ende unternommenen Untersuchungen, welche ich eben mittheilen werde, indem ich mir vorbehalte, später von den Producten der Oxydation und der Sättigungscapacität des Wachses zu reden.

Ich glaube, es herrscht kein Zweifel darüber, dass das Wachs, dessen die Bienen sich zum Baue ihrer Zellen bedienen, durch die Insecten keine Veränderung erleidet. Es wird, wie man anzunehmen Ursache hat, nur gesammelt und von den verschiedensten Pflanzen genommen. Man hat schon mehr als einmal versucht, die Zusammensetzung des Wachses zu bestimmen; die durch verschiedene Personen erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Gay-Lussac.*) und Thénard.	Th. de Saussure.**)	Oppermann***)	Ettling†)	
Kohlenstoff	81,784	81,607	81,291	81,15	80,01
Wasserstoff	12,672	13,895	14,073	13,75	13,58
Sauerstoff	5,544	4,534	4,636	5,99	6,14.

*) Traité de Chimie par L. Thénard, sixième édit. 1835, T. IV. p. 477. und Recherches physico-chimiques.
**) Annales de Chimie et de Phys., T. XIII., p. 340.
***) Ibid. T. XLIX. p. 244.
†) Annalen der Pharmacie, B. 2., p. 267.

John*) hat indessen bemerkt, dass das Wachs zwei Grundstoffe enthalte, von denen der eine mehr, der andere weniger in Alkohol löslich sei. Jenen nannte er Cerin, diesen Myricin. Dieses Resultat, welches ganz allgemein angenommen worden war, schien durch die Untersuchungen von Boudet und Boissenot**) ganz ausser Zweifel gesetzt zu sein, welche fanden, dass das Cerin verseifbar sei und dass es die Alkalien in Margarinsäure und Ceraïn umwandelten. Endlich hat Ettling das Cerin, Myricin und Ceraïn zerlegt und gefunden, dass die beiden letzten Substanzen isomerisch seien, und gab für dieselben die Formel $C^{18}H^{38}O$. Er sagt auch, ohne Beweise davon anzuführen, dass sich bei der Verseifung des Cerins Margarinsäure bilde.

Man weiss, mit welchen Schwierigkeiten man zu kämpfen hat, wenn es sich darum handelt, eine Formel für die Zusammensetzung einer Substanz von hohem Atomgewicht zu geben. Es ist noch viel schwieriger zum Zwecke zu gelangen, wenn man das Resultat nicht durch directe Bestimmung des Atomgewichtes bestätigen kann. Das Wachs befindet sich in diesem Falle; und ausserdem ist es sehr schwer, dasselbe zu verbrennen.

Die Resultate, welche Gay-Lusac und Thénard erhalten haben, bevor die organischen Analysen zur Vollkommenheit gebracht waren, erklären sich von selbst.

Das Resultat von Saussure nähert sich so sehr der Wahrheit, dass es ihm gestattete, das Verhältniss der Atomenzahlen, des Kohlenstoffes und Wasserstoffes im Wachse zu bemerken. Man sieht ganz deutlich aus der auf der citirten Seite befindlichen Anmerkung, dass Saussure dieses Resultat nicht aufgegeben haben würde, wenn ihn nicht John's Arbeit abgeleitet hätte. — Saussure stellte die Verbrennung im Sauerstoff an.***) Oppermann und Ettling haben beide zu viel Wasserstoff erhalten.

*) Chem. Schriften, B. 4, p. 35.

**) Traité de Chimie par Thénard, T. IV., p. 462. und Journal de Pharmacie, T. XIII., p. 38.

*) Saussure sagt nämlich a. a. O.: „Das Wachs könnte repräsentirt werden durch Sauerstoff und ölbildendes Gas; indessen kann man sich über diese Art der Zusammensetzung täuschen, da John angiebt, dass es aus zwei Verbindungen zusammengesetzt ist, die

Meine Untersuchungen über die Oxydationsproducte des Wachses haben mir gezeigt, dass sich eine fette Säure bilde, und ich vermuthete, diese Säure könne sich als dieselbe erweisen, welche man bisher für Margarinsäure angesehen habe. Ich versuchte daher, aus Wachs, welches ich mir selbst aus einer Honigscheibe bereitet hatte, auf gewöhnlichem Wege Myricin darzustellen. Ich fand nun, dass wenigstens $^9/_{10}$ des frischen Wachses in Myricin bestand. Die Partie, welche sich im Alkohol aufgelöst hatte, enthielt noch Myricin, und ich blieb im Zweifel wegen Anwesenheit einer Säure.

Das so erhaltene Myricin war hart, spröde, gelb, ohne den Geruch des frischen Wachses zu besitzen. — Es schmolz bei 63° C.

I. 0,33 gaben:
0,973 Kohlensäure und 0,393 Wasser.

II. 0,349 gaben:
1,028 Kohlensäure und 0,42 Wasser.

Daraus ergiebt sich:

	1.	2.	Berechnet.	Atome.		
Kohlenstoff	81,52	81,44	81,38	20	=	1528,70
Wasserstoff	13,23	13,37	13,28	40	=	249,59
Sauerstoff	5,25	5,19	5,34	1	=	100,00
	100,00	100,00	100,00	1 At.		1878,29.

Die Formel für die Zusammensetzung des Wachses ist daher C^{20} H^{40} O.

Saussure's Resultat nähert sich dem eben angeführten so, dass man sieht, es weicht nur in dem schwierigen Puncte, dem Wasserstoff, ab.

Aber wenn man jetzt die oben angeführte Zusammensezzung des oxydirten Wachses mit der des Myricins vergleicht, so findet man, dass sie Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniss enthält, als das Myricin; denn

$$C : H_2 = 73{,}37 : 11{,}97.$$

Aber 100 Theile des Kohlenwasserstoffs sind in dem Myricin mit 5,64 Theilen Sauerstoff verbunden; in dem oxydirten

eine verschiedene Löslichkeit in Alkohol besitzen; es schien mir sehr schwierig, dieselben von einander zu trennen. Das Wachs erleidet durch Destillation eine viel grössere Zersetzung als der Wallrath und die Margarinsäure."

Wachse, welches ich Ceraïnsäure (Acide céraïque) nenne, mit 16,9 = 3 × 5,64.

Wenn man die Zusammensetzung der Ceraïnsäure nach diesem Verhältniss berechnet, so erhält man:

	Versuch.	Rechnung.	Atome.	
Kohlenstoff	73,37	73,55	20 =	1528,70
Wasserstoff	12,14	12,00	40 =	249,59
Sauerstoff	14,49	14,45	3 =	300,00
	100,00	100,00	1 At.*)	2078,29.

Diese Art, das Resultat zu betrachten, liess mich vermuthen, dass das Wachs nur eine einfache Substanz sei, welche bisweilen eine unbestimmte Menge oxydirten Wachses oder Ceraïnsäure enthielt. Um meinen Zweifel darüber aufzuklären, nahm ich gelbes Wachs (denn das auf die gewohnte Weise gebleichte Wachs ist nothwendig ein wenig oxydirt). Es wurde in der Kälte mit Aether behandelt, welcher es grossentheils entfärbt und in kleine krystallinische sehr zarte Flitterchen zertheilt.

Das so behandelte Wachs wurde auf einem Filtrum gesammelt und, nachdem die gelbe Auflösung abgetropft war, mit einer neuen Quantität Aether behandelt. Das das zweite Mal ungelöst bleibende Wachs wurde durch Filtration getrennt und zweimal mit Wasser geschmolzen. Es war hart, weiss, spröde und schmolz zwischen 64 und 65° C.

I. 0,4035 Wachs gaben:
1,179 Kohlensäure und 0,48 Wasser.

II. 0,42 Wachs gaben:
1,228 Kohlensäure und 0,5 Wasser.

Diess giebt:

Kohlenstoff	80,79	80,84
Wasserstoff	13,21	13,22
Sauerstoff	6,00	5,94
	100,00	100,00.

Das in der ersten Portion des Aethers aufgelöste Wachs wurde durch Destillation im Wasserbade von demselben ge-

*) Ich will durch diese Rechnung keineswegs das wirkliche Atomgewicht dieser Substanz bestimmen, da, um dasselbe zu finden, ihre Sättigungscapacität festgesetzt werden muss. Ich bezeichne es allein als das einfachste Verhältniss der Atome und wegen der Verbindung der Ansichten.

trennt. Dieses Wachs (der löslichere Theil) war gelb, hatte einen starken Geruch nach frischem Wachs, dem es in allen Stücken ähnelte, und schien ein wenig leichter schmelzbar als der Rest, indem es fast bei 64°C. schmolz*). Es wurde mit einer kleinen Menge Aether behandelt, um ihm einen Theil der färbenden Materie zu entziehen, sodann geschmolzen und analysirt:

0,325 der Substanz gaben 0,947 Kohlensäure und 0,385 Wasser.

Kohlenstoff	80,57
Wasserstoff	13,16
Sauerstoff	6,27
	100,00.

Dieses Resultat beweist, wie ich hoffe, dass die erste in Aether gelöste Partie identisch ist mit der letzten, dass das Wachs eine einfache Substanz ist, welche keine Margarinsäure enthält, und dass weder Cerin noch Ceraïn existirt.

Man könnte meinen, dass dieser Schluss nur für russisches Wachs gelte; aber wenn wir bedenken, dass Saussure ganz gleiche Resultate hinsichtlich der Zusammensetzung des Bienenwachses erhalten hat, wenn wir ausserdem Rücksicht nehmen auf die Arbeit von Boussingault über das Wachs von Ceroxylon Andicola**), werden wir uns in dieser Meinung bestärkt finden. In der That hat dieser Chemiker, nachdem er das Wachs von dem anhängenden Harze gereinigt hatte, erhalten:

Kohlenstoff	81,2	81,6
Wasserstoff	13,1	13,3
Sauerstoff	5,7	5,1
	100,0	100,0.

Dieses Resultat stimmt so völlig mit der Formel, welche ich aufstelle, überein, dass kein Zweifel über die Identität

*) Man giebt gewöhnlich den Schmelzpunct des Wachses etwas zu hoch an. Ich bediente mich, um ihn zu bestimmen, einer grossen Quantität Wasser, die bis zu 63°C. erhitzt war. Indem ich kleinere Stücke Wachs hineinwarf, näherte ich mich sehr dem wirklichen Schmelzpuncte. Man täuscht sich, wenn man grosse Quantitäten anwendet.

**) Annales de Chimie et de Phys., T. LIX., p. 22.

des von verschiedenen Orten gewonnenen Wachses stattfinden kann.

Aber wir besitzen noch die Analysen von zwei andern Wachssorten von Oppermann. Er giebt für das Japanische Wachs folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	70,97
Wasserstoff	12,07
Sauerstoff	16,96
	100,00.

Wenn man annimmt, dass sich in dieser Analyse ein ähnlicher Fehler hinsichtlich des Wasserstoffs findet, wie bei dem Bienenwachs, eine sehr wahrscheinliche Voraussetzung, da dieser Fehler auf der Manipulation beruht, so findet man, dass der Wasserstoff und Kohlenstoff in demselben Verhältniss stehen, wie in dem Bienenwachs; denn $C : H_2 = 70{,}9 : 15{,}57$.

In diesem Wachse finden sich 100 Theile des Kohlenwasserstoffs mit 20,4 Theilen Sauerstoff verbunden, was ein wenig mehr als $3\frac{1}{2}$mal mehr ist als im Bienenwachs. Für das Brasilianische Wachs giebt Oppermann folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	72,77
Wasserstoff	12,03
Sauerstoff	15,20
	100,00.

Diese schliesst sich genau an diesen Gesichtspunct an, da $Cd : H_2 = 72{,}87 : 11{,}896$, was die gegebenen Zahlen nicht über die Grenzen der geduldeten Fehler übersteigt. 100 Theile des Kohlenwasserstoffes verbinden sich mit 17,7 Theilen Sauerstoff, was fast identisch ist mit dem Resultat, welches ich durch Behandlung mit Salpetersäure erhalten habe. — Es ist mir sehr wahrscheinlich, dass sich hier dasselbe Radical in verschiedenen Oxydationsstufen befindet. Es wäre daher sehr interessant, wenn man bestimmte Nachrichten über die Pflanzen hätte, welche in Japan das Wachs hervorbringen, und eben so in Brasilien, und über die Art und Weise, diese Substanzen zu gewinnen; vielleicht würden wir daraus lernen, ob diese Oxydation von der Natur der Pflanze, oder allein von den Organen, welche das Wachs erzeugen, oder endlich von der Zeit des Sammelns abhinge. Eine Substanz, welche für die vegetabilische Oe-

konomie so wichtig ist, wie das Wachs, verdient gewiss, dass man sie zum Gegenstande eines gründlichen Studiums mache.

Nachschrift.

Die Resultate des geehrten Herrn Verfassers kann ich leider nur zum Theil aus eigener Erfahrung bestätigen, und zwar aus älterer Erfahrung, die zu erneuern und zu erweitern es mir in diesem Augenblicke an hinreichender Musse gebricht.

Mit einer Untersuchung über das Bleichen des gelben Wachses beschäftigt, welche bis jetzt noch unvollendet geblieben ist, war ich vor einiger Zeit genöthigt, die Zusammensetzung des Wachses genau zu prüfen. Ich bediente mich einmal dazu frisch gewonnenen gelben Wachses, welches ich, wie Hess, durch wiederholte Digestion mit Aether reinigte, ohne dabei die angeblichen verschiedenen Substanzen zu berücksichtigen. Man hat bei diesem Verfahren oft damit zu kämpfen, das Wachs von allem anhängenden Aether zu reinigen, und es gelang mir diess nur durch vielfach wiederholtes Umschmelzen im Wasser. Eine zweite Schwierigkeit, welche nicht so leicht zu beseitigen war, bot die Verbrennung selbst dar, und ich gestehe, dass von sechs Analysen die Hälfte unbrauchbar war. Die Eigenthümlichkeit des Wachses verhindert die innige Mengung mit dem Kupferoxyd, und sehr leicht sammelt sich eine grössere Quantität desselben an einer Stelle, welche plötzlich erhitzt wird, so dass das Wachs sich stürmisch zersetzt und die Analyse verdirbt. Ich bediente mich daher mit Vortheil folgender Methode: Zur Verbrennungsröhre wählte ich eine sehr dünne, lange Röhre, nach Art der von Mitscherlich angewandten, und brachte in das offene nicht ausgezogene Ende die abgewogene Quantität Wachs, welches durch sehr vorsichtiges Schmelzen in äusserst dünner Schicht bis in die Mitte der Röhre auf dem Boden derselben ausgebreitet wurde. Darüber wurde nun ganz frisch geglühtes, im Vacuum erkaltetes Kupferoxyd geschüttet und endlich an das Ende frisch geschmolzenes chlorsaures Kali gebracht. Nachdem das Ende zugeschmolzen war, wurde die Verbrennung

auf gewöhnlichem Wege vorgenommen und nach Beendigung derselben Sauerstoff über das Kupferoxyd geleitet.

I. 0,562 Grm. lieferten dabei:

1,656 Grm. Kohlensäure und 0,7635 Gr. Wasser.

II. 0,7215 Grm. lieferten:

2,0105 Grm. Kohlensäure und 0,884 Grm. Wasser.

III. 0,482 Grm. lieferten:

1,385 Grm. Kohlensäure und 0,646 Grm. Wasser.

Daraus ergiebt sich:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	81,50	80,92	81,62
Wasserstoff	13,32	13,61	13,40
Sauerstoff	5,18	5,47	4,98
	100,00	100,00	100,00.

Ein anderes Mal benutzte ich die Gelegenheit, ganz weisses, sogenanntes Jungfernwachs, aus Zellen, die noch keinen Honig enthielten, zu sammeln, und unterwarf diess, so wie ich es erhalten hatte, der Analyse. Dabei bekam ich aus:

I. 0,782 Grm:

2,311 Grm. Kohlensäure und 0,9156 Grm. Wasser.

II. 0,5135 Grm.:

1,5125 Grm. Kohlensäure und 0,615 Grm. Wasser.

Daraus folgt:

	1.	2.
Kohlenstoff	81,72	81,48
Wasserstoff	13,01	13,32
Sauerstoff	5,27	5,20
	100,00	100,00.

Man sieht daraus, dass die Färbung nur einen sehr unwesentlichen Einfluss auf die Zusammensetzung des Wachses ausübt. Man hat daher, wenn man das von Magnus und Malaguti analysirte Erdwachs hinzurechnet, folgende Reihe:

Erdwachs	$C_{20}\ H_{40}$
Bienenwachs	$C_{20}\ H_{40} + O$
Brasilian. Wachs Ceraïnsäure	$C_{20}\ H_{40} + O_3$
Japanes. Wachs	$C_{20}\ H_{40} + O_{3\frac{1}{2}}$.

R. F. Md.

LVII.

Ueber die rationelle Zusammensetzung der Hippursäure.

Von

PELOUZE.

(Compt. rend. T. VI. p. 185.)

Behandelt man das destillirte Wasser der bittern Mandeln oder ein Gemenge von Benzoylwasserstoff und Cyanwasserstoffsäure mit Chlorwasserstoffsäure, so erhält man eine sehr merkwürdige Säure, deren Existenz durch Winckler nachgewiesen war und auf welche Liebig die Aufmerksamkeit der Chemiker lenkte.

Die Zusammensetzung dieser Säure, ihre Reactionen, selbst die Art ihrer Bereitung beweisen bis zur Evidenz, dass sie aus Benzoylwasserstoff und Ameisensäure gebildet ist. In der That, um nur von der Bildung derselben aus dem Bittermandelwasser durch Berührung mit Chlorwasserstoffsäure zu reden, so sieht man, dass die darin enthaltene Blausäure durch die Chlorwasserstoffsäure und das Wasser in ein Ammoniaksalz und Ameisensäure zersetzt wird, die sich mit dem Benzoylwasserstoff vereinigt, um die Ameisenbenzoylsäure (Mandelsäure) zu bilden. Diese Erklärung ist eben so einfach als genau. Die Blausäure, die nur mit dem flüchtigen Oele gemengt und nicht verbunden ist, verhält sich eben so, als wäre sie nur in Wasser gelöst, und ich habe 1831 gezeigt, dass dieselbe durch den Einfluss mehrerer Säuren, namentlich der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure in Ammoniak und Ameisensäure umgewandelt werde. Meine Versuche wurden durch Sérullas bestätigt.

Die rationelle Formel der Benzoyl-Ameisensäure ist daher $C_{14}H_{10}O_2$, $C_2H_2O_3$, d. h. sie ist gebildet aus einem Atom Benzoylwasserstoff und einem Atom Ameisensäure.

Die Zusammensetzung der Hippursäure wurde vor einigen Jahren durch Liebig und durch Dumas und Peligot angegeben. Die Analysen dieser Chemiker führen sämmtlich zu der Formel $Az_2C_{18}H_{16}O_5+H_2O$; indessen ward kein Versuch, in der Absicht angestellt, zu erforschen, auf welche Weise die Elemente mit einander verbunden sind, durch einen glücklichen Erfolg gekrönt, daher ich dieselben auch nicht weiter

erwähnen werde. Ich will mich darauf beschränken, daran zu erinnern, dass Liebig bei der Entdeckung der Benzoyl-Ameisensäure voraussah, dass viele Säuren, unter welche er auch die Hippursäure zählte, leicht, wie diese letztere, aus mehreren unmittelbaren Verbindungen bestehen könnten. Einige Jahre vorher hatte schon Chevreul die Ansicht gefasst, das Stearin, Olein und Margarin als unmittelbare Verbindungen des Glycerins mit Fettsäure zu betrachten. Alle Erscheinungen der Verseifung sprechen dafür, diese Sache so anzusehen, und heutzutage giebt es keinen Chemiker, der es bezweifelte, dass die unmittelbaren Verbindungen der organischen Natur sich mit einander vereinigen können.

Die Hippursäure gehört zu dieser sonderbaren Classe von Körpern; ihre empirische Formel ist $C_{18} Az_2 H_{16} O_5$; sie kann zerlegt werden in $C_{14} H_{10} O_2$, $H_2 + C_2 Az_2 H_2 + C_2 H_2 O_3$, welche gleiche Atome von Bittermandelöl, Ameisensäure und Blausäure darstellt. Die Einfachheit dieser Verhältnisse, die Existenz schon bekannter Verbindungen des Bittermandelöls mit Säuren liessen mich vermuthen, dass diess in der That die rationelle Formel für die Hippursäure sei, und bald bestätigte der Versuch auf die glücklichste Weise eine zuerst völlig theoretische Erklärung.

Wenn man eine Auflösung von Hippursäure mit Braunstein und sehr verdünnter Schwefelsäure kocht, so entwickelt sich eine grosse Menge von Kohlensäure und die filtrirte Flüssigkeit lässt beim Erkalten eine grosse Menge reiner Benzoësäure fallen. In der Auflösung bleibt schwefelsaures Ammoniak. Diese merkwürdige Zersetzung erklärt sich mit der grössten Leichtigkeit auf folgende Weise:

Die Blausäure, welche in der Hippursäure fertig gebildet ist, bildet mit verdünnter Schwefelsäure schwefelsaures Ammoniak, welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, und Ameisensäure; diese aber zersetzt sich durch einen Ueberschuss an Sauerstoff des Mangansuperoxyds und verwandelt sich in Wasser und Kohlensäure, daher die Entwickelung dieses Gases, welche somit aus zwei Quellen herrührt; einmal durch die schon in der Hippursäure fertig gebildete Ameisensäure, einmal aus der durch die Zersetzung der Blausäure erzeugten.

Was den Benzoylwasserstoff betrifft, so wird er gleichfalls durch das Mangansuperoxyd oxydirt und vollständig in Benzoësäure umgewandelt. Diese letztere befindet sich im freien Zustande in der Flüssigkeit, indem zugleich Schwefelsäure zugegen ist, die sich mit dem Manganoxydul verbindet, und da die Benzoësäure in kaltem Wasser wenig auflöslich ist, so scheidet sie sich beim Erkalten der Flüssigkeit fast gänzlich aus.

Die Hippursäure ist also eine zusammengesetzte Säure, ganz nach der Art der Benzoyl-Ameisensäure; der eben angeführte Versuch beweist es. Alle von der Säure bekannten Eigenschaften erklären sich ganz einfach, wenn man sie betrachtet wie ich es gethan habe. Man kann diese Eigenschaft benutzen, um die Benzoësäure auf einem ökonomischeren Wege darzustellen, indem man Pferdeurin eindampft, aus demselben unreine Hippursäure darstellt und diese mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd zerlegt.

LVIII.

Vorkommen von Benzoësäure im Pferdeharn.

Vom

Herausgeber.

Seit Liebig's Entdeckung der Hippursäure ist allgemein angenommen worden, dass die Säure, welche man im Harne der grasfressenden Thiere findet und die von den älteren Chemikern für Benzoësäure erklärt worden war, nicht Benzoësäure, sondern immer Hippursäure sei. Indessen erhält man bei Anwendung des gewöhnlichen Verfahrens zur Darstellung der Hippursäure aus dem Harne der Pferde sehr oft keine Hippursäure, sondern statt derselben reine Benzoësäure, die sich sogleich durch die blätterige Form der Krystalle von der Hippursäure unterscheidet. Folgende Versuche setzen die Natur der erhaltenen Säure ausser Zweifel. In einem Glasröhrchen erhitzt, schmilzt sie zur farblosen Flüssigkeit und sublimirt bei stärkerem Erhitzen gänzlich ohne den charakteristischen Blausäuregeruch der Hippursäure. Die Dämpfe sind stechend, zum Husten reizend und zeigen einen schwachen Benzoëgeruch. Mit Kali erhitzt, entwickelt sie kein Ammoniak.

0,602 Grm. der krystallisirten Säure, die im luftleeren Raume getrocknet worden waren, gaben, mit Kupferoxyd im Liebig'schen Apparate verbrannt, 0,268 Grm. Wasser = 0,0297 H. und 1,512 Kohlensäure = 0,4179 C.

In 100 Theilen also besteht die Säure aus:

Kohlenstoff	69,418
Wasserstoff	4,933
Sauerstoff	25,649
	100,000,

während die Zusammensetzung der krystallisirten Benzoësäure, nach der Formel C_{14} H_{12} O_4 berechnet, ist:

Kohlenstoff	69,25
Wasserstoff	4,86
Sauerstoff	25,89.

Durch directe Versuche habe ich mich überzeugt, dass die Behandlung mit Kalk, Salzsäure und Chlorkalk die Umänderung der Hippursäure in Benzoësäure nicht zu bewirken vermag. Es war diess auch um so weniger vorauszusehen, als ich bei Behandlung des Harns immer genau dasselbe Verfahren befolgte und dennoch bald nur die eine, bald die andere Säure erhielt.

Im Allgemeinen war die Benzoësäure, wie sie nach Versetzen des eingedampften Harns mit Salzsäure niederfiel, mehr roth oder violett gefärbt als es bei Hippursäure der Fall ist, und die ablaufende Flüssigkeit erschien ebenfalls sehr dunkel gefärbt. Es bot sich sehr natürlich die Vermuthung dar, dass die verschiedene Fütterung der Pferde auf die Entstehung der einen oder der andern Säure von Einfluss sei, und wirklich habe ich in der Regel aus dem Harne sehr gut gefütterter Luxuspferde Hippursäure und aus dem von Arbeitspferden Benzoësäure erhalten; allein der Harn, welcher an einem Tage in einem Stalle von sechs Ackerpferden gesammelt worden war, gab Benzoësäure und der Tags darauf von denselben Thieren gesammelte reine Hippursäure, wiewohl in geringer Menge, ohne dass die Fütterung eine andere gewesen wäre.

Herr Prof. Liebig, welchem ich meine Erfahrung mittheilte, hat das sonderbare Verhalten des Pferdeharns, bald Hippursäure, bald Benzoësäure zu liefern, gleichfalls wahrgenommen und schon im verflossenen Winter grosse Quantitäten

Benzoësäure auf die nämliche Weise erhalten. Nach seinen Erfahrungen hat Abdampfen bei zu hoher Temperatur, gerade wie bei der Darstellung des Harnstoffes, einen entschiedenen Einfluss darauf. Er vermuthet, dass in manchem Harne ein nach Art der Diastase wirkender Körper enthalten sein, welcher das Verwandeln der Hippursäure in Benzoësäure bedinge. Jedenfalls ist es gewiss sonderbar, dass die beiden Säuren nie gemeinschaftlich vorkamen, sondern der Harn entweder nur Benzoësäure oder nur Hippursäure gab.

LIX.

Ueber die Anwendung des geschmolzenen Chlorcalciums bei der organischen Analyse.

Vom

Herausgeber.

Bekanntlich erhält man bei der Bestimmung des Wasserstoffgehaltes organischer Körper nach der üblichen Methode immer einen kleinen Ueberschuss, der aus der Unmöglichkeit erklärt wird, das Gemenge in der Verbrennungsröhre vollkommen von hygroskopischer Feuchtigkeit zu befreien. Hr. Prof. Liebig hat aber noch eine andere Quelle dieses unvermeidlichen Fehlers in der Beschaffenheit des gewöhnlichen geschmolzenen Chlorcalciums gefunden. Er macht darauf aufmerksam *), dass die Lösung des geschmolzenen Chlorcalciums in Wasser Curcumapapier bräunt und geröthetes Lackmuspapier bläuet und dass diese Reaction durch Hineinleiten von einigen Blasen Kohlensäure zum Verschwinden gebracht wird. „Dasselbe", sagt er a. a. O., „geht in der Chlorcalciumröhre bei organischen Analysen vor und von der Absorption einer kleinen Menge Kohlensäure rührt ein Theil dieses constanten Mehrbetrages an Wasserstoff her. Wenn bei dem Schmelzen des Chlorcalciums zuletzt vor dem Ausgiessen nicht etwas Salmiak in die Masse geworfen oder wenn nicht blos ausgetrocknetes Chlorcalcium angewendet wird, so kann dieser von der Kohlensäure herrührende Ueberschuss, welcher 0,1 bis 0,12 p. C. beträgt, nicht vermieden werden."

*) Ann. d. Pharm. 23. 17.

Auf denselben Umstand hat neuerdings Kraus *) aufmerksam gemacht. Er fand, dass reines neutrales im Wasserbade abgedampftes Chlorcalcium bei dem Schmelzen an der Luft alkalisch werde, indem es eine theilweise Zersetzung erleidet. „Es ist vorauszusehen", schliesst er seine Bemerkungen, „dass ein basisches Chlorcalcium aus einem feuchten kohlensauren Gase nicht blos das Wasser, sondern, je nachdem es länger oder stärker geschmolzen worden, auch eine veränderliche Menge Kohlensäure absorbiren werde, und die Resultate einiger organischen Analysen, die ich vergleichungsweise mit geschmolzenem und blos getrocknetem Chlorcalcium anstellte, scheinen diese Voraussetzung zu bestätigen. Bei Anwendung von geschmolzenem Chlorcalcium wurde stets eine grössere Gewichtszunahme bemerkt als bei blos eingetrocknetem, so dass ich mich überzeugt habe, es veranlasse die Anwendung von geschmolzenem Salze ein unrichtiges Resultat u.s.w."

Von der Richtigkeit der Thatsache, dass das Chlorcalcium beim Schmelzen eine partielle Zersetzung erfährt, kann man sich leicht überzeugen. Selbst ein sehr sauer reagirender salzsaurer Kalk zeigte mir die alkalische Reaction, nachdem er einige Minuten im Flusse gewesen war. Demungeachtet dürfte der Einfluss, welchen dieser Umstand auf die Richtigkeit der Resultate bei der organischen Analyse haben kann, vorausgesetzt, dass das Chlorcalcium nicht längere Zeit im Flusse gehalten worden ist als eben zu seiner Entwässerung nöthig ist, nur äusserst gering sein. Einige darüber angestellte Versuche haben mir sehr beruhigende Resultate gegeben.

Ich liess einen Strom reiner gewaschener Kohlensäure zuerst, um das Gas auszutrocknen, durch eine 1 Fuss lange Röhre mit grob gepulvertem Chlorcalcium und dann durch drei gewogene mittelst Kautschukröhren mit einander verbundene Chlorcalciumröhrchen gehen, wie sie zur Condensation des Wassers bei der organischen Analyse gebraucht werden. Das Chlorcalcium, womit sie gefüllt waren, reagirte deutlich alkalisch, obwohl es nur kurze Zeit geschmolzen worden war. Nachdem die trockne Kohlensäure eine Stunde lang durch die Röhren gezogen war, wurde die Entwicklungsflasche weggenommen und atmosphärische Luft durch den Apparat gezogen,

*) Pogg. Ann. 1838. No. 1.

um die Kohlensäure zu entfernen. Als die Röhrchen gewogen wurden, zeigte sich, dass nur die erste Röhre ihr Gewicht um 0,0005 Grm. vermehrt hatte, wahrscheinlich weil das Gas in der zum Austrocknen dienenden Röhre noch nicht vollkommen entwässert worden war, denn die beiden letzten Röhren zeigten durchaus keine Gewichtszunahme. Trockne Kohlensäure wird demnach vom geschmolzenen Chlorcalcium nicht merklich absorbirt. Es blieb nun das Verhalten der mit Feuchtigkeit gesättigten zu untersuchen. Zu diesem Behufe leitete ich einen Strom gewaschene Kohlensäure zuerst, um sie möglichst vollkommen auszutrocknen, durch ein $1\frac{1}{2}$ Fuss langes weites Rohr mit Chlorcalcium und von da in einen kleinen mit nasser Baumwolle angefüllten gewogenen Apparat von der Form des Liebig'schen Trockenapparates, um sie wieder mit Feuchtigkeit zu sättigen. Das eine Ende des letztern war in eine Spitze ausgezogen, die in ein gefülltes und gewogenes Chlorcalciumröhrchen hineinführte und mit diesem durch ein Kautschukrohr verbunden war. Ich liess die Kohlensäure 1 Stunde lang durch den Apparat strömen, während welcher Zeit wohl 30—40mal so viel Kohlensäure hindurchging als bei Analysen organischer Körper erhalten wird. Um das Gas vollkommen mit Feuchtigkeit zu sättigen, wurde der Apparat mit der nassen Baumwolle von Zeit zu Zeit erwärmt, so dass Wasser sichtbar in das Chlorcalciumrohr überdestillirte. Nach Beendigung des Versuches wurde trockne Luft wie im vorhergehenden Versuche durch den Apparat gezogen. Der Apparat mit der nassen Baumwolle wog vor dem Versuche, einschliesslich des Kautschukröhrchens, 15,988 Grm., nach Beendigung desselben 14,405 Grm., es waren also 0,583 Grm. Wasser an das Chlorcalcium übergegangen. Das Chlorcalciumröhrchen wog vor dem Versuche 16,468 Grm., nach dem Versuche 17,050 Grm., es hatte also um 0,582 Grm. zugenommen. Es fand sich also nicht nur kein Ueberschuss, sondern noch ein Verlust von 0,001 Grm., der wahrscheinlich beim Auseinandernehmen des noch nicht völlig erkalteten Apparates durch Verdunstung von etwas Wasser aus dem Apparate mit der nassen Baumwolle, während seiner Abkühlung vor dem Wiegen entstanden ist.

Hiernach kann der nachtheilige Einfluss des vorsichtig und nur kurze Zeit geschmolzenen Chlorcalciums bei der organi-

schen Analyse, wenn er auch wirklich stattfindet, nur sehr unbeträchtlich sein. Dass dagegen ein sehr anhaltend und stark geglühtes Chlorcalcium Fehler herbeiführen müsse, halte ich für so gewiss, dass ich es für überflüssig gehalten habe, darüber besondere Versuche anzustellen.

LX.

Wirkung des Eisens auf die Benzoësäure bei einer hohen Temperatur.

Von

Felix d'Arcet.

(Annales de Chimie et de Physique, Septbr. 1837. S. 99.)

Lässt man Benzoësäure in Dampfform über glühendes Eisen streichen, so erhält man ein gelbliches flüssiges Oel von einem brenzlichen und mit dem von bitteren Mandeln vermischten Geruche.

Dieses rohe Oel, im Marienbade destillirt, lässt einen Rückstand von Theer, und es geht bei der Destillation eine farblose, sehr flüssige Flüssigkeit von einem eigenthümlichen Geruche über. Diese Flüssigkeit kommt bei 86° ins Kochen und gefriert bei — 6°.

0,235 Gr. vermittelst Kupferoxydes verbrannt, gaben 0,168 Gr. Wasser und 0,794 Gr. Kohlensäure.

Daher ist ihre Zusammensetzung:

Kohlenstoff	92,065
Wasserstoff	7,935
	100,00.

Diess giebt die Formel: C_{24} H_{12}.

		Berechnet.	Gefunden.
C_6	229,5	92,4	92,06
H_3	18,7	7,6	7,94
	248,2	100,0	100,00.

Diese Substanz ist also Benzin und seine Bildung lässt sich auf folgende Weise erklären:

C_{28} H_{12} O_4 Benzoësäure
C_{24} H_{12} erzeugtes Benzin
C_4 O_4 Kohlensäure.

Bei hoher Temperatur erhält man Kohlenoxyd; bei niedriger Temperatur aber, z. B. bei dunkler Rothglühhitze, erhält man nur Kohlensäure.

Man erhält noch Benzin, wenn man ein Gemenge von benzoësaurem Kali und arseniger Säure destillirt. Ich erhielt diese Reaction, indem ich einen der Cadet'schen Flüssigkeit analogen Körper aufsuchte.

LXI.

Wirkung des Eisens auf Kampher bei einer hohen Temperatur.

Von

Felix d'Arcet.

(Annales de Chimie et de Physique, Septbr. 1837. S. 110.)

Wird Dampf von Kampher über rothglühendes Eisen geleitet, so vereinigt sich in dem Recipienten eine ölige, sehr flüssige, gelb gefärbte Flüssigkeit.

Wird dieses erste Product im Marienbade destillirt, so kann man nichts erhalten und es ist nöthig, die Temperatur bis ungefähr 145° zu erhöhen. Alsdann sieht man aber eine etwas gelb gefärbte Flüssigkeit übergehen, die leichter ist als Wasser, einen eigenthümlichen aromatischen Geruch besitzt und durchaus nichts von dem des Kamphers enthält, wenn die Operation langsam geleitet wurde.

0,187 Gr. von der Substanz gaben 0,129 Gr. Wasser und 0,622 Gr. Kohlensäure, als sie mit Kupferoxyd verbrannt wurden. Daher ist ihre Zusammensetzung:

Kohlenstoff	92,35
Wasserstoff	7,65
	100,00,

woraus sich folgende Formel ergiebt:

C_{24} H_{12}.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{24}	918,0	92,43	92,35
H_{12}	74,8	7,57	7,65
	992,8	100,00	100,00.

Diese Substanz kommt bei 140° ins Sieden; sie hat gerade dieselbe Zusammensetzung wie das Benzin, und ihre Eigenschaften sind sehr verschieden. Sie scheint ein neues Beispiel von Isomerie zu sein. Die Zeit erlaubt mir jetzt nicht, diese Substanz mit grösserer Sorgfalt zu untersuchen. Später werde ich diese Arbeit wieder vornehmen und mir alle Mühe geben, diesen Punct aufzuklären.

Ich habe ausserdem die Bemerkung gemacht, dass, wenn die Operation bei einer hohen Temperatur vorgenommen wird, sich Naphthalin bildet, ungeachtet des flüssigen Kohlenwasserstoffes, den man erhält und von dem ich weiter oben die Zusammensetzung angegeben habe.

LXII.

Ueber die Wirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf das Methylenmonohydrat.

Von

V. Regnault, Bergingenieur.

(Annales de Chimie et de Physique, Septbr. 1837. S. 106.)

Lässt man zusammen in einen sehr trocknen Ballon gasförmiges Methylenmonohydrat und Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure treten, so findet die Verbindung unter einer bedeutenden Temperaturerhöhung statt und es bildet sich eine Flüssigkeit, die in ihren physischen Eigenschaften die grösste Analogie mit dem neutralen schwefelsauren Methylen zeigt. Diese Flüssigkeit lässt sich leicht durch Destilliren über gebranntem Kalk reinigen, welcher ein wenig freie Schwefelsäure zurückhält, worauf man sie 24 Stunden lang unter der Glocke der Luftpumpe lässt, wodurch jede Spur von schwefliger Säure entfernt wird.

1,133 Grm. der Substanz, auf diese Weise gereinigt, gaben 0,505 Wasser und 0,787 Kohlensäure. Woraus sich ergiebt:

Wasserstoff	4,95
Kohlenstoff	19,20.

Das neutrale schwefelsaure Methylen besteht also aus:

6 At.	Wasserstoff	4,8
2 At.	Kohlenstoff	19,3
1 At.	Sauerstoff	12,5
1 At.	Schwefelsäure	63,4
		100,0.

Es kann nach diesem kein Zweifel mehr an der Identität dieser zwei Substanzen übrig bleiben.

Die Erzeugung des schwefelsauren Methylenäthers durch die directe Verbindung der wasserfreien Schwefelsäure mit dem Methylenmonohydrat scheint mir für die Theorie der Aetherarten interessant. Diess ist das erste Beispiel, das wir kennen, von der Bildung eines zusammengesetzten Aethers durch die directe Verbindung der wasserfreien Säure mit dem basischen Aether.

Die wasserfreie Schwefelsäure übt eine zusammengesetztere Reaction auf den gewöhnlichen Aether aus. Nach Magnus bilden sich in diesem Falle zwei Säuren, die Aethion- und Isäthionsäure. Zugleich aber erzeugt sich eine grosse Menge der schwefelsauren Verbindung von Sérullas. Es ist mir wahrscheinlich, dass diese letztere Substanz das Hauptproduct der Reaction sei und dass diese zwei Säuren nur Nebenproducte sind, deren Bildung durch die geringe Stabilität der schwefelsauren Verbindung von Sérullas bewirkt wird. Die Reaction der wasserfreien Schwefelsäure auf den gewöhnlichen Aether würde alsdann derjenigen ähnlich sein, welche diese Säure auf das Methylenmonohydrat ausübt.

LXIII.

Ueber die Zusammensetzung der Alkaloïde.

Von

Regnault.

(Compt. rend. T. VI. p. 236.)

Es ergiebt sich aus diesen Untersuchungen, dass das allgemein angenommene Gesetz für die Zusammensetzung der organischen Alkalien nicht richtig ist und dass diese Basen nicht

immer in jedem Atom zwei Atome Stickstoff enthalten. Einige von ihnen enthalten vielmehr vier Atome davon.

Es ergaben sich für die Basen folgende Formeln:

		Atomgewicht.
Morphin	$H_{40}\ C_{35}\ Az_2\ O_6 + H_4\ O_2$	3702,0
Codeïn	$H_{40}\ C_{35}\ Az_2\ O_5$	3601,9
Narcotin	$H_{46}\ C_{44}\ Az_2\ O_{13}$	5127,4
Chinin	$H_{50}\ C_{41}\ Az_4\ O_4 + H_{12}\ O_6$	4199,9
Cinchonin	$H_{48}\ C_{40}\ Az_4\ O_2$	3911,1
Strychnin	$H_{46}\ C_{43}\ Az_4\ O_4$	4327,8
Brucin	$H_{54}\ C_{48}\ Az_4\ O_4 + H_{20}\ O_{10}$	5160,1.

Ebenso ergiebt sich aus meinen Untersuchungen, dass alle Salze dieser Basen mit Sauerstoffsäuren ein Atom Wasser enthalten, welches man ihnen, ohne sie zu zersetzen, nicht entziehen kann. Diese Basen zeigen daher eine vollkommene Analogie mit dem Ammoniak in ihrem Verhalten gegen die Säuren.

Ich habe bemerkt, dass die merkwürdigen basischen stickstoffhaltigen Körper, welche Herr Liebig vor einiger Zeit entdeckt hat, ich meine das Ammelin und Melamin, in den untersuchten Salzen mit den Sauerstoffsäuren ein Atom Wasser enthalten. Ganz dasselbe zeigten mir meine Analysen vom Harnstoff; der oxalsaure und salpetersaure Harnstoff, welche man bisher für wasserfrei hielt, enthalten ein Atom Wasser.

LXIV.

Ueber die Wirkung, welche das Chlor auf die Alkaloïde ausübt.

Von

PELLETIER.

(Compt. rend. T. VI. p. 241.)

Folgendes sind die Resultate der Arbeit des Verfassers über diesen Gegenstand:

1) Das Chlor verbindet sich nicht mit den organischen Basen.

2) Es zersetzt dieselben, indem es sich namentlich mit ihrem Wasserstoff verbindet und Chlorwasserstoffsäure bildet.

3) Das Product dieser Zersetzung ist eine eigenthümliche

Verbindung, welche je nach der Basis verschieden ist. Es sind neutrale Körper, welche unfähig sind, Säuren zu sättigen; eine kleine Anzahl von ihnen sind krystallisationsfähig.

4) Das Strychnin ist das Alkaloïd, welches die positivsten Resultate liefert. Es erzeugt mit dem Chlor eine Verbindung von auffallend blauer Farbe, welche löslich in Alkohol und Aether ist. Dieser Körper besteht aus 5 Elementen und seine Zusammensetzung kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$C_{45}\ H_{26}\ Az_2\ Cl_4\ C_5 *).$$

5) Die ausserordentliche Empfindlichkeit des Chlors als Reagens auf das Strychnin, ein Reagens, das noch aufzufinden war, macht es zu einem kostbaren Mittel, diese so höchst giftige Substanz bei toxikologischen Untersuchungen aufzufinden.

LXV.

Ueber die Einwirkung des Zinkchlorürs auf den Alkohol und die daraus entstehenden Producte.

Von

MASSON.

(Compt. rend., T. VI. p. 198.)

Ich unterwarf den Alkohol der Einwirkung des Zinkchlorürs, das durch Zink und Chlorwasserstoffsäure bereitet worden war. Ich fand, dass die Destillation des Gemenges zwei Körper erzeugt, von denen der eine gewöhnlicher Aether, der andere süsses Weinöl ist, Körper, welche durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol entstehen. Ich bemühte mich, mit möglichster Genauigkeit die Temperaturen zu bestimmen, bei denen diese beiden Beactionen eintreten.

Bei 130° C. sieht man gewöhnlichen Aether erscheinen; er ist begleitet von Spuren von Chlorwasserstoffsäure und vielem Alkohol.

Im Maasse als die Temperatur steigt, vermehrt sich die Menge des Wassers, welches den Aether begleitet.

Zwischen 125 — 160° sieht man süsses Weinöl erscheinen, welches sich bis zu 220° C. fast fortbildete. Dabei geht mehr Wasser als Oel über.

*) C ist hier wahrscheinlich = 38,22 angenommen.

Die Masse des Chlorürs bleibt als Hydrat zurück, und gemischt mit Zinkoxyd; es entwickelt sich fast während der ganzen Operation Chlorwasserstoffsäure, deren Menge fortwährend wächst.

Das süsse Weinöl ist keine einfache Verbindung.

Ich habe die Angaben des Hrn. Masson geprüft und vollkommen bestätigt gefunden. Die Sache ist in der That sehr interessant, indem sie ein völliges Analogon zur Aetherbildung durch das Boronfluorid darstellt. Auch hier ist die Aetherbildung nur durch eine Wasserzersetzung bewirkt, indem die Elemente desselben sich mit dem Zinkchlorür zu Zinkoxyd und Chlorwasserstoffsäure vereinigen. Zu Ende der Operation erscheint das Weinöl als Gemenge des Aetherols und Aetherins. Es genüge hier, diese Erscheinung bestätigt zu haben; ich werde Gelegenheit nehmen, an einem andern Orte ausführlich darüber zu sprechen.

R. F. Md.

LXVI.

Ueber die Producte der Zersetzung des Cyans durch Wasser.

Von

Pelouze und Richardson*).

(Phil. Mag. April 1838.)

Man ist bis jetzt nur sehr unvollständig mit den Veränderungen bekannt gewesen, welche die Auflösung des Cyans in Wasser unter dem Einflusse des Lichtes erleidet.

Vauquelin, welcher sich 1818 mit diesem Gegenstande beschäftigte, fand, dass sich ausser Ammoniak und einer besondern schwarzen Substanz, durch die Wirkung des Cyans auf die Elemente des Wassers, drei verschiedene Säuren, nämlich Kohlensäure, Blausäure und eine neue Säure bildeten, welche er als eine Zusammensetzung aus Cyan und Sauerstoff be-

*) Diese Notiz ist der erste Theil einer Untersuchung, welche die Verfasser über die Veränderungen unternommen haben, die verschiedene stickstoffhaltige Körper durch Wasser, Hitze u. s. w. erleiden, so wie über die Art der Verbindung des Stickstoffs in der thierischen Kohle.

trachtete. Die Meinung Vauquelin's über letztere Säure gründete sich blos auf theoretische Ansichten, denn er hat dieselbe weder isolirt noch ihre Verbindungen untersucht. Unsere Versuche zeigen aber, dass Vauquelin sich geirrt hat und dass die Substanz, welche er für cyansaures Ammoniak hielt, eine Mischung von Harnstoff und kleesaurem Ammoniak ist.

Eine Auflösung von Cyan in Wasser, auf die gewöhnliche Weise bereitet, wurde der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, bis aller Geruch nach Cyan verschwunden war. Die neue Flüssigkeit roch stark nach Blausäure, ihre Farbe war hellgelb, sie war vollkommen neutral. Am Boden hatte sich eine leichte flockige schwarze Substanz abgesetzt, die auf einem Filter gesammelt und mit destillirtem Wasser gewaschen wurde. Sie zeigte sich nur wenig löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, aber sehr löslich in Essigsäure und den kaustischen Alkalien, und bildete mit den Basen wahre Salze.

Obwohl die Substanz wegen unzureichender Menge des Materials nicht genau genug untersucht werden konnte, so haben wir doch, nach der Untersuchung der Silberverbindung, Grund zu glauben, dass ihre wahre Zusammensetzung sich durch die Formel $N_8\ C_8\ H_8\ C_4$ ausdrücken lasse.

Ein Theil der Flüssigkeit wurde gekocht und der entwikkelte Dampf in Kalkwasser geleitet. Es entsand ein reichlicher Niederschlag von kohlensaurem Kalk, zum Beweise, dass sich Kohlensäure bei der Zersetzung des Cyans durch Wasser bilde.

Die rückständige Flüssigkeit entwickelte bei der Concentration Ammoniak und Blausäure. Der trockne Rückstand hatte eine gelbliche Farbe und einen salzigen scharfen Geschmack. Alkohol zerlegt ihn in zwei fast gleiche Theile. Der in Alkohol lösliche Theil besass alle Eigenschaften des Harnstoffes. Der in Alkohol unlösliche Theil war kleesaures Ammoniak. Die Analyse und genaue Untersuchung der Eigenschaften beider Producte lässt keinen Zweifel, dass sich die genannten Körper wirklich bei der freiwilligen Zersetzung der wässerigen Cyanlösung bilden.

Es ist gewiss sehr merkwürdig, einen Körper von so einfacher Zusammensetzung wie das Cyan, das den unorganischen

Körpern angereiht wird, bei der Einwirkung auf Wasser so verschiedene Producte liefern zu sehen.

Nimmt man die Formel $N_8\ C_8\ H_8\ O_4$ für die schwarze Substanz an, so lässt sich die Zersetzung des Cyans mit Wasser durch folgende Gleichung ausdrücken:

1 Atom	Harnstoff	N_4	C_2	H_8	O_2
6 „	Blausäure	N_6	C_6	H_6	
4 „	Kohlensäure		C_4		O_8
2 „	Ammoniak	N_2		H_6	
1 „	klees. Ammoniak	N_2	C_2	H_8	O_4
1 „	schwarze Substanz	N_8	C_8	H_8	O_4
		N_{22}	C_{22}	H_{36}	O_{18}.

LXVII.

Blasensteine aus Cystic-Oxyd.

Taylor beschreibt in dem Lond. und Edinb. Phil. Mag., April 1838, zwei Steine dieser Art, welche sich in dem Museum des Bartholomäushospitals in London fanden.

Der grössere wog 740 Gr. Er war eiförmig, etwas platt gedrückt, sein grösster Durchmesser betrug 1,9 Zoll und in der Richtung der kürzeren Achse mass er 1,4 und 1,1 Zoll. Beim Durchsehen zeigte er die dieser Art eigenthümliche verworrene krystallinische Structur. Die Krystalle erschienen von einem Mittelpuncte aus strahlenartig nach dem Umfange zu gerichtet. Die Farbe war hellgelb, das spec. Gew. = 1,13. Vor dem Löthrohre erhitzt, gab der Stein den eigenthümlichen Geruch des Cystic-Oxydes und hinterliess ein wenig Asche, welche theilweise schmelzbar war. In allen chemischen Verhältnissen stimmte die Masse mit dem Cystic-Oxyd überein.

Die Analyse von 10 Gr. gab:

Cystic-Oxyd	9,10
Phosphorsauren Kalk	0,38
Phosphorsaure Ammoniak-Talkerde	0,10
Thierische Materie und Verlust	0,42
	10,00.

Harnsäure konnte nicht aufgefunden werden. Dieses Exemplar scheint das grösste und ausgezeichnetste unter den

bisher gefundenen zu sein. Von dem zweiten besass das Museum nur die eine Hälfte; es war blässer und die krystallinische Structur minder deutlich.

Die Krystallisation schien von drei verschiedenen Puncten ausgegangen zu sein. Die Dimensionen betrugen 1,7 — 1,3 Zoll. Die äussere Oberfläche war zum Theil mit einer dünnen Lage des schmelzbaren Harnsteins, mit etwas Cystic-Oxyd gemengt, bedeckt. Seine chemischen Eigenschaften stimmten mit denen des vorhergehenden überein, aber beim Verbrennen hinterliess er weit weniger Rückstand von alkalischer Beschaffenheit. Leider ist die Geschichte beider Steine unbekannt, doch hat man Grund zu glauben, dass der grössere Stein nach dem Tode aus der Blase eines jungen Mannes genommen worden sei, der bei Lebzeiten keine Symptome krankhafter Affectionen der Harnwerkzeuge gezeigt hatte.

LXVIII.

Middletonit, ein neues Mineral organischen Ursprungs.

Von

J. Johnston.

(Phil. Mag., März 1838.)

Die Substanz, welcher der Verfasser den Namen Middletonit beilegt, kommt in den Steinkohlengruben von Middleton bei Leeds vor. Das Mineral findet sich bisweilen in kleinen runden Massen, selten grösser als eine Erbse, bildet aber gewöhnlich dünne, 2 — 12 Zoll breite Lagen von $\frac{1}{16}$ Zoll Dicke zwischen den Kohlenschichten. Es ist hart, spröde, lässt sich leicht mit dem Messer zu Pulver schaben. In kleinen Stükken ist es durchsichtig, im auffallenden Lichte röthlich-braun, im durchfallenden tief roth. Das Strichpulver ist hellbraun. Es zeigt ein spec. Gew. = 1,6, Harzglanz, und ist ohne Geruch und Geschmack. Der Luft ausgesetzt, schwärzt es sich nach einiger Zeit und lässt sich dann von der Kohle blos durch eine gewisse Eigenthümlichkeit des Glanzes, welchen es behält, unterscheiden. Bei + 400° F. verändert es sich noch nicht. Auf glühenden Kohlen brennt es wie ein Harz mit viel

Rauch, bäckt zusammen und hinterlässt eine voluminöse Kohle, welche ohne Rückstand verbrennt.

Alkohol, Aether und Terpentinöl, mit dem Pulver des Minerals gekocht, nehmen eine gelbliche Färbung an. Die Auflösungen hinterlassen aber beim Abdestilliren nur Spuren einer dunkelfarbigen harzartigen Masse. In einer verschlossenen Röhre über der Spirituslampe erhitzt, schmilzt das Mineral, schwärzt sich und giebt empyreumatische Producte. Die zurückbleibende Kohle verbrennt nur langsam an der Luft und hinterlässt sehr wenig Asche. 3,02 Gr. hinterliessen 0,005. In siedender Salpetersäure erweicht es sich, schmilzt und giebt endlich unter Entwickelung rother Dämpfe eine braune Auflösung. Beim Abkühlen der Lösung lässt sie eine braune flokkige Substanz fallen, die durch Zusatz von Wasser noch reichlicher gefällt wird. Die darüber stehende gelbliche Flüssigkeit giebt mit essigsaurem Blei und salpetersaurem Quecksilber keinen Niederschlag.

Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte unter Bildung schwefliger Säure zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf.

Mit Kupferoxyd verbrannt gaben:

4,35 Gr.	13,6	Gr.	Kohlensäure	und	3,135	Wasser
4,56 „	14,09	„	„	„	3,295	„
5,18 „	16,265	„	„	„	3,755	„

Diese Resultate geben für die Zusammensetzung des Minerals:

		1.	2.	3.
Kohlenstoff	=	86,437	85,440	86,738
Wasserstoff	=	8,007	8,029	8,046
Sauerstoff	=	5,563	6,531	5,216
		100,007	100,000	100,000.

Diess entspricht:

		in 100 Th.
20 At.	Kohlenstoff	86,506
11 „	Wasserstoff	7,780
1 „	Sauerstoff	5,714
		100,000.

Die Zusammensetzung lässt sich durch die rationelle Formel:

$$C_{20}\ H_{10} + HO$$

ausdrücken, analog der Formel von Dumas und Peligot für das angenommene Terpentinöl-Hydrat $= C_{10} H_8 + 3HO$.

Indessen erlaubte der Mangel an Material nicht, zu untersuchen, ob diese Formel richtig und die Substanz wirklich ein Hydrat sei.

LXIX.

Zusammensetzung des Hatchetins.

Von

J. Johnston.

(Im Auszuge aus Phil. Magaz. April 1838.)

Das untersuchte Exemplar war aus Glamorganshire, wo es mit Eisenerzen vorkommt. Es ist gelblich, durchsichtig, besteht aus dünnen Platten von Perlmutterglanz, hat Wachsconsistenz, fühlt sich fettig an und hat bei gewöhnlicher Temperatur keinen merklichen Geruch; beim Erhitzen aber giebt es einen fettigen Geruch. Sein spec. Gew. bei 60° F. ist 0,916. Es schmilzt bei etwa 115° F. Bei vorsichtiger Erhitzung scheint es sich unverändert destilliren zu lassen. Der Siedepunct konnte wegen Mangel an Material nicht bestimmt werden. Längere Zeit der Luft ausgesetzt, schwärzt es sich an der Oberfläche und wird undurchsichtig. In diesem Zustande findet man das Mineral gewöhnlich in den Sammlungen. Wird es dann geschmolzen, so schwimmen die schwarzen Theilchen, wahrscheinlich Kohle von der begonnenen Zersetzung des Minerals, in der Flüssigkeit und zeigen viel Glanz. Siedender Alkohol löst es nur spärlich auf und beim Erkalten schlägt sich das Gelöste fast ganz wieder nieder. Aether löst es in der Kälte ebenfalls nur wenig, siedender aber reichlicher auf. Beim Erkalten gerinnt die Lösung zu einer Masse kleiner Fasern (Prismen) von Perlmutterglanz, die man durch Schütteln und Pressen vom Aether befreien kann. In frischen Exemplaren soll das Mineral bisweilen in grossen Krystallen vorkommen. Nach wiederholter Behandlung mit siedendem Aether bleibt immer eine kleine Menge ungelöst, gemengt mit den kohligen Theilchen von der Oberfläche.

Concentrirte siedende Schwefelsäure verkohlt und zersetzt das Mineral. In siedender Salpetersäure erleidet es keine merkliche Veränderung.

5,14 Gr. aus der Mitte eines Stücks genommenes und farbloses Hatchetin gaben bei der Analyse 15,97 Kohlensäure und 6,765 Wasser. Diess entspricht:

			Gefunden.	Berechnet.
1 Atom Kohlenstoff	= 76,437	=	85,910	85,965
1 „ Wasserstoff	= 12,479	=	14,624	14,035
	88,916		100,534	100,000.

Der Wasserstoffüberschuss rührt daher, dass das Kupferoxyd, wegen der Flüchtigkeit der Substanz, nicht hinreichend erhitzt werden konnte, um alles Wasser daraus zu vertreiben.

Die Substanz gehört demnach zu der Gruppe, von welcher das ölbildende Gas das am besten bekannte Beispiel ist. Vom Paraffin unterscheidet sie sich durch ihre Krystallisirbarkeit, so wie durch ihr Verhalten an der Luft und gegen Schwefelsäure. Hinsichtlich dieses Verhaltens stimmt es mit dem in dem vorhergehenden Aufsatze beschriebenen Middletonit überein.

LXX.

Ueber das Chlorätheral.

Von

Felix D'Arcet.

(Annales de Chimie et de Physique, September 1837, S. 108.)

Wird die rohe Holländische Flüssigkeit, die übrigens mit allen angemessenen Vorsichtsmaassregeln bereitet wurde, im Marienbade bei 100° destillirt, so erhält man zuerst eine bei 85° kochende Flüssigkeit. Diess ist die reine Holländische Flüssigkeit. Bald darauf hört die Destillation auf und man findet in der Retorte eine dem Anscheine nach ölige Flüssigkeit, die nur erst bei ungefähr 140° zu sieden anfängt und deren Siedepunct bald bis auf 180° steigt, wo er fest stehend bleibt.

Diese Flüssigkeit ist ungefähr der vierte oder fünfte Theil des ursprünglichen Productes, je nachdem man die Waschflaschen des ölbildenden Gases mit mehr oder weniger Sorgfalt abkühlte.

Mehrere Operationen gaben die nämlichen Resultate und ein Product von ganz derselben Zusammensetzung.

Von aller fremden Substanz befreit, zeigt sich dieser Körper unter der Gestalt einer ausserordentlich flüssigen, hellen, farblosen Flüssigkeit, die nicht mehr den Geruch der Holländischen Flüssigkeit hat, sondern einen besonderen süsslichen, ätherartigen Geruch besitzt, der auch an den des süssen Weinöles erinnert. Er brennt mit einer grünen Flamme und entzündet sich bei der Berührung mit einem brennenden Körper.

Zusammensetzung.

0,324 Gr. gaben 0,407 Gr. Kohlensäure,
0,335 „ „ 0,165 „ Wasser,
0,518 „ „ 1,036 „ geschmolzenes Chlorsilber.

Hieraus ergiebt sich seine Zusammensetzung in hundert Theilen:

Kohlenstoff	34,45
Wasserstoff	5,41
Chlor	49,34
Sauerstoff	10,80
	100,00,

so wie seine Formel: C_8 H_8 Cl_2 O.

		Berechnet.
C_8	306	34,7
H_8	50	5,5
Cl_2	442	49,3
O	100	10,5
	898	100,0.

Als ich hierauf die Dichtigkeit seines Dampfes aufsuchte, fand ich durch Versuch, dass dieselbe gleich 4,9300 war.

Zufolge der Zusammensetzung hatte man:

8 Vol.	Kohlenstoff	3,3728
8 „	Wasserstoff	0,5504
2 „	Chlor	4,8440
1 „	Sauerstoff	1,1026
		9,8698.

$\frac{9,8698}{2} = 4,934$ nach der Berechnung, 4,937 nach dem Versuche.

Ein Ueberschuss von Chlor ist auf diese Flüssigkeit ohne Wirkung, oder wenigstens entsteht aus ihrer Berührung kein bestimmter neuer Körper.

Eben so ist es mit dem Ammoniak. Dieser Körper scheint das Chloral des Aethers zu sein. Nur konnte, nach dem Gesetze der Substitutionen, der Wasserstoff, der durch Chlor ersetzt worden ist, da er dem Wasser angehörte, welches das Hydrat des Kohlenwasserstoffäthers ausmacht, nicht ersetzt werden. Folgende Formeln scheinen die Reaction zu erklären:

$C_8\ H_8 + H_2\ O = C_8\ H_{10}\ O$ Schwefeläther

$C_8\ H_{10}\ O$

$H_2 \quad Cl_2$

$C_8\ H_8\ Cl_2\ O$ das Chlorätheral.

LXXI.

Ueber die Trennung des Baryts vom Strontian.

Von

Richard Felix Marchand.

Um die beiden Erden, Baryt und Strontian, von einander zu trennen, hat kürzlich J. D. Smith *) das neutrale chromsaure Kali vorgeschlagen, indem der chromsaure Baryt im Wasser vollkommen unlöslich ist, die chromsaure Strontianerde in einer grossen Menge Wasser gelöst werden kann. Die Versuche, welche Smith anführt, thun die Vorzüglichkeit dieses Mittels so augenscheinlich dar, dass mir eine Wiederholung derselben nicht ohne Interesse schien. Es wurden 0,8255 Grm. kohlensaure Strontianerde und 1,7635 Grm. kohlensaure Baryterde in Salpetersäure gelöst, die überschüssige Säure durch Hitze verjagt, der Rückstand in einem halben Litre Wasser gelöst und zu diesem eine verdünnte Auflösung von neutralem chromsauren Kali gesetzt. Aus der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit fällte oxalsaures Ammoniak nur eine höchst geringe kaum wägbare Quantität oxalsauren Strontians, welcher sich freilich vor dem Löthrohre als solcher erwies. Da offenbar in diesem Versuche zu wenig Wasser angewendet worden war, wurden jetzt 2,47575 Grm. kohlensaurer Baryt und 2,94 Grm. kohlensaurer Strontian in Chlorwasserstoffsäure gelöst und der trockne Rückstand in zwei Litres

*) Journal de chimie méd. 1838. Févr. 67.

gelöst und durch chromsaures Kali gefällt. Der geglühte Niederschlag betrug 4,324 Grm., in welchem, wenn man ihn als chromsauren Baryt betrachtet, 2,4719 Grm. Baryt enthalten wären, also ebenfalls eine zu grosse Quantität, so dass noch Strontianerde mit niedergeschlagen war. Erst ein dritter Versuch gelang vollkommen: 1,243 Grm. kohlensaurer Baryt und 0,962 Grm. kohlensaure Strontianerde wurden wie oben behandelt, in drei Litres Wasser gelöst und durch einen Ueberschuss an chromsaurem Kali gefällt. Die Menge des niedergeschlagenen chromsauren Salzes betrug 1,616 Grm. = 0,9611 Grm. Baryt, während 1,243 Grm. des kohlensauren Salzes 0,9644 Grm. Baryterde enthalten. Aus der abfiltrirten stark eingeengten Flüssigkeit fällte oxalsaures Ammoniak oxalsaure Strontianerde, welche nach dem Glühen 0,96 Grm. kohlensaure Strontianerde gaben, welche, in Salpetersäure gelöst, durch hinzugesetzte Kieselfluorwasserstoffsäure nicht getrübt wurden.

Wenn nun dieser Versuch die Richtigkeit der Smith'schen Methode vollkommen erweist, so ist dieselbe doch mindestens durch die erstaunlich grosse Menge von Flüssigkeit, welche durch Waschwässer noch vermehrt wird, sehr beschwerlich.

Die beste Trennungsmethode bleibt daher noch immer die, welche Berzelius zuerst angegeben hat, nämlich vermittelst der Kieselfluorwasserstoffsäure.

LXXII.

Einwirkung des Phosphors auf das salpetersaure Ammoniak.

Von

R. F. Marchand.

Schmilzt man in einer tubulirten Retorte salpetersaures Ammoniak und trägt kleine trockne Phosphorstückchen in dasselbe nach und nach ein, jedoch mit der Vorsicht, dass der Phosphor nie im Ueberschuss zugegen ist, so verbrennt dieser jedesmal mit ungemeinem Glanze und oxydirt sich zu Phosphorsäure, welche ein Gemisch von Phosphorsäure und Paraphosphorsäure ist. Durch Auflösen, Filtriren, Abdampfen und

Glühen im Platintiegel kann sie von Ammoniak und den vom Glase aufgenommenen fremden Bestandtheilen gereinigt werden. Von phosphoriger Säure ist sie unbedeutend verunreinigt. Ausserdem findet sich in der Vorlage, in welcher man Wasser vorschlagen kann, noch etwas Phosphorsäure mit phosphoriger Säure gemengt. Ebenso erhält man Phosphorsäure bei Verbrennung des Phosphors im Stickoxyd- und Stickoxydulgas.

Wendet man indessen den Phosphor im Ueberschuss an, so erhält man durch Einwirkung des salpetersauren Ammoniaks auf denselben Phosphoroxyd. Ich bediene mich dazu folgenden Verfahrens: In eine Kugel von ziemlich starkem Glase und ungefähr einem halben Litre Inhalt, an welche eine lange starke Röhre angeblasen ist, bringe ich ungefähr 4 bis 5 Grm. trocknen Phosphor. Dieser wird über der Spirituslampe bis zum Schmelzen erhitzt und durch Umherschwenken über die ganze innere Fläche der Glaskugel soviel als möglich gleichmässig vertheilt. Durch eine leichte Flamme wird der im Gefäss enthaltene Sauerstoff verzehrt und dieses mit Dämpfen von Phosphor und Phosphorsäure angefüllt. Man wirft nun eine sehr geringe Quantität von salpetersaurem Ammoniak hinein und erhitzt die Stelle, wo dasselbe liegt, sehr gelinde. So wie es sich zersetzt, schlägt eine rothe Flamme aus der Glasröhre heraus und die ganze innere Seite der Kugel ist mit einem dünnen Ueberzug von rothbraunem Phosphoroxyd ausgekleidet. Bemerkt man an einigen Stellen noch unoxydirten Phosphor, so kann man die Procedur wiederholen. Hat man die Kugel nun von einiger Stärke gewählt, so hat man niemals eine gefahrvolle Explosion zu befürchten, welche freilich, des umhergeschleuderten Phosphors wegen, von unangenehmen Folgen sein könnte.

Ist die Kugel erkaltet, so spült man sie mit kaltem Wasser aus, indem man durch einige hineingeworfene Glasstückchen das Oxyd von der Kugel abtrennt. Durch Decantation, öfteres Auswaschen und endlich Erhitzen in einer sauerstofffreien Gasart, bis aller überschüssige Phosphor abdestillirt ist, erhält man das Oxyd rein. Es hat die Eigenschaften, welche Pelouze diesem Körper zuschreibt.

LXXIII.

Darstellung des Goldcyanids.

Um reines Goldcyanid darzustellen, löst Herr Defferre, Apotheker zu Nimes, 16 Grm. fein geschnittenes Blattgold in 80 Grm. Goldscheidewasser mit Hülfe der Wärme auf, setzt eine Lösung von 24 Grm. Cyanquecksilber in 64 Grm. destillirtem Wasser hinzu, verdampft alles bis zur Trockne, löst den Rückstand in 192 Grm. Wasser, decantirt das unlösliche Goldcyanid, versetzt die Mutterlauge mit 8 Grm. Quecksilbercyanid und verfährt auf die oben beschriebene Weise. Man kann diese Procedur noch drei- bis viermal wiederholen, doch muss man das neu hinzugefügte Wasser stets durch etwas Königswasser ansäuern. Das gebildete Goldcyanid muss man mit destillirtem Wasser sehr sorgfältig auswaschen.

Journ. de Pharm. 1838. Janv. 27.

LXXIV.

Bereitung von Schwefelkohlenstoff.

Von

G. J. Mulder,
Lector an der Rotterdamer klinischen Schule.

(Journal de Pharmacie, tome XXIII. No. 1. Jan. 1837. S. 22.)

Ich bringe in einer eisernen Quecksilberflasche neben der darin befindlichen Schraubenöffnung noch eine andere an. In die erstere Oeffnung schraubt man eine zweimal in einen rechten Winkel gekrümmte kupferne Röhre von 0,01 Millimeter im Durchmesser ein, in die zweite bringt man eine gerade kupferne von demselben Durchmesser hinein. Man füllt die Flasche mit Kohlenstücken, die frisch ausgeglüht und so gross sind, dass sie durch die Röhre gehen. Nachdem die gerade und gekrümmte Röhre eingeschraubt ist, wird die Flasche in einen Ofen gestellt und erhitzt, zuvor jedoch mit einem in 2 Theile zerlegten Steine umgeben, um von der aufsteigenden Hitze nicht allzu sehr belästigt zu werden. An der gekrümmten kupfernen Röhre wird eine Woulff'sche Flasche angebracht, die

halb mit Wasser angefüllt und mit einer Frostmischung umgeben ist. Wenn die Quecksilberflasche gehörig erhitzt ist, werden durch die gerade Röhre Bruchstücke von Schwefel hineingebracht und die Röhre sogleich mit einem Pfropfe verschlossen. Der Schwefel schmilzt, geht hinab, durchdringt die Kohlenstücke, und wird auf einmal wenig Schwefel zugesetzt, so erhält man wenig Gas und viel Schwefelkohlenstoff.

Auf diese Weise habe ich mir mehrmals eine beträchtliche Menge Schwefelkohlenstoff verschafft.

LXXV.

Ueber die Dichtigkeit der bei verschiedenen Temperaturen gebrannten Thonarten.

Von

Aug. Laurent.

(Annales de Chimie et de Physique, Septbr. 1837. S. 96.)

Bekanntlich haben gewisse Thonarten die Eigenthümlichkeit, dass beim Erhitzen ihr Volumen abnimmt und dass diese Abnahme in dem Grade erfolgt, in welchem die Temparatur, der sie unterworfen wurden, zunimmt. Hieraus lässt sich schliessen, dass ihre Dichtigkeit in demselben Grade zunehme. Dieser Schluss ist jedoch nicht genau, und obgleich das Gegentheil offenbar ungereimt zu sein scheint, so findet diese Ungereimtheit doch nur dem Anscheine nach statt. Ich will diess sogleich beweisen.

Ich liess ein Prisma aus Kaolin, welcher in Wasser eingerührt war, um ihm mehr Gleichartigkeit zu geben, giessen und trocknete dieses bei ungefähr 150°.

Seine Länge betrug	0,236 M.
Sein Gewicht	10,852 Gr.
Seine Dichtigkeit (gepulvert)	2,643.

Ich setzte das Prisma 6 Stunden lang der Rothglühhitze aus, die im Stande war, eine Legirung aus 3 Theilen Silber auf 7 Theile Gold zu schmelzen.

Seine Länge war fast gleich	0,233 M.
Sein Gewicht	9,852 Gr.
Seine Dichtigkeit (gepulvert)	2,643.

Bis jetzt zeigt sich nichts Ausserordentliches. Das Volumen hat abgenommen und die Dichtigkeit zugenommen, aber nicht in gleichem Verhältnisse, denn es hat eine Veränderung in der chemischen Zusammensetzung stattgefunden, da das wasserhaltige Thonerdesilicat ungefähr 8½ Procent Wasser verloren hat.

Das Prisma wurde nachher ungefähr 6 Stunden lang bei einer Temperatur erhitzt, die im Stande ist, eine aus gleichen Theilen Gold und Platin bestehende Legirung zu schmelzen (Temperatur der Eisenproben).

Seine Länge wurde gleich	0,212 M.
Sein Gewicht	9,814 Gr.
Seine Dichtigkeit (gepulvert)	2,481.

Wird die Länge und das Gewicht auf 100 Theile gebracht, so hat man folgende Verhältnisse:

	Bei 150°.	Bei Rothglühhitze.	Bei Weissrothglühhitze.
Länge	100	98,72	90,98
Gewicht	100	89,62	89,66.

Da von der Rothglühhitze bis zur Weissrothglühhitze das Gewicht fast dasselbe geblieben ist, so sieht man, dass das Volumen beträchtlich abgenommen hat und dass es sich eben so mit der Dichtigkeit verhalte, die aus 2,643 2,481 geworden ist.

Als ich ein anderes Stück Kaolin genommen hatte, erhitzte ich es allmählig bei verschiedenen Temperaturen, wobei ich jedesmal die Dichtigkeit aufsuchte. Ich erhielt dabei folgende Resultate:

	Dichtigkeit.
Bei 100°	2,47
Bei 150°	2,53
Bei 300°	2,60
Bei Dunkelrothglühhitze	2,70
Bei starker Rothglühhitze	2,64
Bei einer Temperatur unter der der Eisenproben	2,50
Bei der Temperatur der Eisenproben	2,48.

Da das Volumen immerfort vom Anfange bis zum Ende

abnimmt, so sieht man, dass die Dichtigkeit allmählig bis zur Dunkelrothglühhitze zunimmt, wo sie ihr Maximum erreicht hat; dass ferner das Gewicht gleichmässig bis zu dieser Temperatur abnimmt und dass, wenn man von diesem Puncte ausgeht, die Dichtigkeit gleichzeitig mit dem Volumen abnimmt, während das Gewicht constant bleibt.

Es ist sehr leicht, sich von der Verminderung der Dichtigkeit, wenn man von der Dunkelrothglühhitze ausgeht, Rechenschaft zu geben, wenn man bedenkt, dass das Volumen, in Masse gemessen, nur das scheinbare Volumen ist, welches aus dem wirklichen Volumen der Theilchen und dem Volumen der Luft, das sie von einander absondert, besteht. Durch die Hitze nähern sich die Theilchen einander, indem die dazwischen befindliche Luft ausgetrieben wird, und sie nehmen zugleich an Volumen zu. Es ist eben so als wenn man einen Kubiklitre kleiner Stückchen Blattgold nähme. Wenn das Gold geschmolzen wird, so würde es vielleicht nur ein halbes Litre ausmachen, und wenn man die Dichtigkeit dieses oder des geschmolzenen gepulverten suchte, so würde man sie nicht so gross finden als die Dichtigkeit des Blattgoldes. Was die Volumenvermehrung der Theilchen des Thones betrifft, so könnte sie der Verbindung beigemessen werden, die allmählig zwischen den Molecülen der Kieselerde und Thonerde entsteht, die nur gemengt oder zum Theil verbunden in dem nicht gebrannten Thone sich befinden, was ganz der Erfahrung gemäss ist, welche beweist, dass fast immer, wenn zwei Körper sich verbinden, das Resultat der Verbindung eine geringere Dichtigkeit hat als die mittlere Dichtigkeit der beiden Bestandtheile ist.

LXXVI.

Sicherheitsdinte.

Herr **Lanel-Limencey** legte der Akademie der Wissenschaften zu Paris in der Sitzung vom 12. März 1838 Proben einer Schrift mit seiner neuen Sicherheitsdinte vor. Es besteht dieselbe aus:

	Grm.
Wasser	30,592
Chinesische Tusche	1,912
Kalilauge	1,222
Natron	0,421.

Die Mischung von Kali und Natron, sagt der Verfasser, verleiht den Schriftzügen eine hygroskopische Beschaffenheit, welche hervortritt, wenn man die Schrift befeuchtet, welche man auslöschen will. Die Buchstaben saugen die Feuchtigkeit ein und ziehen sich nun tiefer in das Papier, so dass man sie nicht einmal, wenn dasselbe nicht sehr dick ist, ausradiren kann.

(Compt. rend. T. VI. p. 339.)

LXXVII.

Ueber den Schwefelstickstoff und das Chlorschwefel-Ammoniak.

Von

E. Soubeiran.

(Journal de Pharmacie, Februar 1838. S. 49.)

Bei Untersuchung der Wirkung des Chlorschwefels (chloride hyposulfureux) auf Ammoniakgas habe ich den Schwefelstickstoff und mehrere neue Zusammensetzungen entdeckt. Da die Geschichte dieser Körper in mehreren Puncten mit einander in Verbindung steht, werde ich, der grössern Klarheit wegen, die Zusammensetzung der hauptsächlichsten unter ihnen zuvor angeben *).

1) Schwefelstickstoff. Er besteht aus einem Atome Stickstoff und drei Atomen Schwefel.

2) Chlorschwefel-Ammoniak (chlorosulfure ammoniacal, chlorohyposulfite d'ammoniaque). Es entsteht aus der Verbindung eines Atomes Chlorschwefel mit einem Atom Ammoniak.

3) Halbchlorschwefel-Ammoniak (chlorure de soufre biammoniacal, chloro-hyposulfite bi-ammonical). Es enthält zweimal so viel Ammoniak als das vorhergehende.

4) Chlorschwefel-Schwefelstickstoff. Er besteht aus einem Atome Chlorschwefel und einem Atome Schwefelstickstoff. Es ist Chlorschwefel-Ammoniak, in welchem das Ammoniak durch Schwefelstickstoff ersetzt wird.

Ein einziger dieser zusammengesetzten Körper war be-

*) Ich muss hier erwähnen, dass das, was ich bei dem Chlor, dem Stickstoff, dem Wasserstoff Atom nenne, Berzelius's Doppelatom ist (Cl = 442,85: N = 177,03: H = 12,479). Diess ist die Atomenzahl, auf welche der Isomorphismus führt; es ist das elektro-chemische Aequivalent. Das Atom von der Hälfte des Gewichtes, welches aus der Volumentheorie abgeleitet wird, hat, wie mir scheint, nicht die gleiche Wahrscheinlichkeit für sich. Ich nenne ein Atom Ammoniak das Aequivalent dieser Base, welches aus zwei Volumen Stickstoff und sechs Volumen Wasserstoff besteht und 214,47 wiegt.

kannt, nämlich der zweite. Martens hatte eine flüchtige und fast blos theoretische Untersuchung darüber angestellt.

Die Wirkung des Chlorschwefels auf das Ammoniak ist sehr lebhaft. Ich fand es äusserst schwierig, sie zu regeln. Ich konnte nur durch eine aufmerksame Beobachtung der Phänomene dazu gelangen, die mir gestatteten, die Operation nach Belieben zu leiten und durch sie Producte von einer constanten und bestimmten Zusammensetzung zu erhalten.

Der Apparat, dessen ich mich bediene, besteht aus einer steinernen Retorte, welche ein Gemenge von Salmiak und gelöschtem Kalk enthält. Aus dieser Retorte geht eine Röhre in eine Eprouvette, auf deren Boden sich eine kleine Schicht Wasser befindet. Die Röhre geht nicht sehr weit hinein. Diese Einrichtung gestattet, in jedem Augenblicke die Menge des übergehenden Ammoniakgases zu beurtheilen und die Geschwindigkeit der Entwickelung, je nach dem Bedürfnisse der Operation, zu leiten. Beim Ausströmen aus der Eprouvette ist das Gas genöthigt, durch eine sehr lange horizontale, mit Aetzkali gefüllte Röhre zu gehen. Es wird darin getrocknet und gelangt vermittelst einer rechtwinklig-gekrümmten gläsernen Röhre in einen Recipienten, der aus einem grossen Glasgefässe von 20 bis 25 Litres Rauminhalt besteht. Dieses Gefäss ist mit einer gläsernen Platte bedeckt, oder, noch einfacher, mit einem in zwei Stücke zerschnittenen Schiefer, die man neben einander legt, um den Recipienten während der Operation zu bedecken. Durch eines dieser Stücken ist ein rundes Loch gebohrt, durch welches die Gasleitungsröhre hindurchgeht, welche längs der Seitenwand des Glasgefässes herabgeht und fast bis zum Boden des Recipienten reicht. Die andere Schieferplatte hat an ihrem innern Rande einen kleinen Spalt, der sich also im Mittelpuncte des schiefernen Deckels befindet, und folglich im Mittelpuncte des Apparates selbst. Vermittelst dieses Spaltes wird ein Apparat schwebend erhalten, der aus einer kleinen Schieferplatte besteht, welche an ihren vier Ecken vermittelst gewichster Fäden aufgehängt ist. Die vereinigten Enden dieser Fäden werden durch die in der Mitte des Deckels befindliche Spalte gebracht und darin durch ein kleines Querholz festgehalten. Dieser ganze Theil des Apparats hängt so im Mittelpuncte des Recipienten, wie eine Art von Kron-

leuchter, den man mit Leichtigkeit wegnehmen und wieder einbringen kann, indem man die Hälfte des Deckels, die ihn trägt, ein wenig entfernt. Auf die innere Platte setze ich sechs kleine Näpfchen aus dickem Porcellan, deren sich die Coloristen zum Aufreiben ihrer Farben bedienen. Wenn der Apparat so vorgerichtet ist, so unterhält man eine regelmässige Entwickelung von Ammoniakgas, und, wenn man glaubt, dass der Recipient grossentheils damit angefüllt ist, so giesst man auf jedes Näpfchen einige Tropfen Chlorschwefel (SCl) und bringt sie schnell in den Recipienten hinein, den man sogleich wieder zudeckt. Kaum ist der Chlorschwefel im Ammoniakgas, so sieht man ausserordentlich dicke Dämpfe zum Vorschein kommen, welche das Gefäss erfüllen. Wenn sich diese Dämpfe grossentheils abgesetzt haben, was daran erkannt wird, dass man durch den Recipienten hindurch den kleinen darin aufgehängten Apparat deutlich bemerkt, so wird letzterer weggenommen, die Näpfchen weggebracht und durch andere ersetzt, auf die wieder einige Tropfen Chlorschwefel gegossen werden, worauf die Operation wieder beginnt. Es wird damit so lange fortgefahren als man will.

Ist die Operation gehörig geleitet worden, so sind die Wände und vornehmlich der Boden des Recipienten mit einem sehr leichten flockigen Absatze von schmuzig gelber Farbe erfüllt. Glaubt man, dass die Menge zureichend sei, so wird der aus dem Näpfchen und der Gasleitungsröhre bestehende Apparat weggenommen, und während der Apparat ganz mit Ammoniak erfüllt ist, wird er mit einer Glasplatte bedeckt, wobei man die Vorsicht gebrauchen muss, die Spalten mit ein wenig Kitt von Mandelteig zu verstopfen. Den folgenden Tag findet sich, dass der Absatz eine reine gelbe Farbe angenommen hat. Das Gefäss wird aufgemacht, das Ammoniakgas durch einen Luftstrom ausgetrieben, die gelbe Substanz herausgenommen und in dünnen Schichten der Luft ausgesetzt, wo sie in wenig Augenblicken ihren Ammoniakgeruch verliert.

Diese Substanz ist eine Verbindung von Chlorschwefel und Ammoniak. Es ist die, welche ich mit dem Namen Halbchlorschwefel-Ammoniak bezeichnet habe.

Die Operation, welche diese Verbindung liefert, dauert lange und erfordert viel Sorgfalt. Ich habe auf meine Unkosten und

durch viele unnütze Versuche erfahren, dass kein Umstand, selbst nicht der geringste, dabei unbeachtet gelassen werden darf.

Die erste sich darbietende Schwierigkeit ist die Bereitung eines gesättigten Chlorschwefels. Wenig Chemiker machen sich eine richtige Vorstellung von der Mühe, die man hat, die letzten Portionen des Protochlorürs zum Verschwinden zu bringen. Schon Dumas hat zur Zeit seiner Untersuchungen über den Dampf dieses Körpers sich darüber geäussert.

Folgendes Verfahren hat mir zweckdienlich geschienen: Wenn der ganze Schwefel durch das Chlor geschmolzen worden war, liess ich mehrere Tage lang einen Strom trockenes Chlor zu, welches durch eine an ihrem Ende ausgezogene Röhre in die Flüssigkeit trat. Ich bringe nachher dieses Chlorür in eine tubulirte Retorte, die in einem mit Wasser angefüllten Kessel liegt und mit einem Vorstosse und einem kalt gehaltenen Ballon in Verbindung steht. Ich erhielt das Wasser des Marienbades bei 60° und liess zugleich einen Strom Chlor durch die Flüssigkeit streichen, so dass der Chlorschwefel bei einer Temperatur unter seinem Siedepuncte und in einer Atmosphäre von Chlorgas verflüchtigt wurde.

Bei Bereitung des Chlorschwefel-Ammoniaks ist es wichtig, dass die Masse sich nicht erhitze. Es würde sonst eine weitere Zersetzung entstehen, sich Stickstoff entwickeln und Schwefel gefällt werden. Um daher so sehr als möglich diese Erhöhung der Temperatur zu vermeiden, muss die Operation in einem sehr grossen Recipienten vorgenommen, der Chlorschwefel in dicke Schalen vertheilt und es müssen nur sehr kleine Mengen auf einmal gebraucht werden. Aus dem nämlichen Grunde muss jedesmal der Chlorschwefel auf andere Schalen gebracht werden, da die aus dem Apparate herausgenommenen immer etwas erwärmt sind. Wird die Operation gut geleitet, so darf sich der Recipient nicht merklich erwärmen.

Eine andere Bedingung des Erfolges ist, dass das Ammoniak in Verhältniss zum Chlorschwefel immer in Ueberschuss vorhanden sein muss. Es bildet sich alsdann nur diese flockige Substanz von schmuzig gelber Farbe, wovon ich schon gesprochen habe, die sich bei Berührung mit Ammoniakgas in gelbes Halbchlorschwefel-Ammoniak verwandelt. Fängt das Ammoniak im Recipienten zu fehlen an, entweder weil der

Gasstrom nachgelassen hat oder weil der Chlorschwefel in zu grosser Menge hineingebracht wurde, sich erhitzte und schnell verflüchtigte, so kommen neue Producte zum Vorschein, nämlich eine blaue und eine rothe Substanz, die ein Ueberschuss von Ammoniak nachher schwieriger in gelben Chlorschwefel verwandelt. Zu einer Zeit, wo ich noch nicht blos einige Tropfen Chlorschwefel auf die Näpfchen brachte, erzeugten sich diese verschiedenen Producte fast immer zu gleicher Zeit auf Uhrgläsern, auf die ich das Chlorür goss. Sie erschienen abgesondert unter Gestalt blauer, rother und grüner von einander getrennter Zonen. Es blieb auch fast immer ein wenig Salmiak auf dem Glase, welcher durch seine weisse Farbe gegen die hervorstechenden Nuancen der andern Producte abstach.

Wird der Chlorschwefel in den Recipienten gebracht, während dieser nur wenig Ammoniak enthält und man dieses Gas nicht geschwind nach einander ankommen lässt, so erzeugt sich im ersten Augenblicke eine ein wenig grünliche Substanz, bald aber erfüllen rothbraune Flocken den Recipienten. Bei diesem Versuche, wo der Chlorschwefel im Verhältniss zum Ammoniak in Ueberschuss vorhanden ist, erhält man als Product das Chlorschwefel-Ammoniak, welches Martens angegeben hat.

Da der Schwefelstickstoff sich durch Zersetzung der vorigen Körper erzeugt, so ist es ganz natürlich, seine Geschichte später zu behandeln. Ich muss mich jedoch hierbei auf seine zwei wesentlichen Charaktere stützen, nämlich: 1) auf seine Zusammensetzung; er besteht aus einem Atome Stickstoff und drei Atomen Schwefel; 2) auf seine Wirkung auf Wasser; er verwandelt sich darin in Ammoniak und unterschweflige Säure, langsam, wenn er im isolirten Zustand genommen wird, augenblicklich aber, wenn er mitten in einer wässerigen Flüssigkeit aus seinen Verbindungen tritt.

Halbchlorschwefel-Ammoniak.

Wir haben bereits gesehen, dass das Halbchlorschwefel-Ammoniak sich erzeugt, wenn Ammoniak in Ueberschuss auf Chlorschwefel wirkt, und zwar unter solchen Umständen, dass die Wirkung langsam vor sich geht und die Temperatur nur sehr wenig steigt.

Um die Zusammensetzung dieses Körpers zu bestimmen, wog ich eine gewisse Menge davon ab, die ich in warmem

Wasser digeriren liess. Ich erhielt etwas Schwefel auf einem Filter, der sich nicht auflösen konnte, und ich suchte in verschiedenen Mengen von Flüssigkeiten die Menge des Chlors so wie die des Schwefels auf.

Um das Chlor zu bestimmen, wurde die Flüssigkeit durch einen kleinen Ueberschuss von saurem salpetersaurem Silber gefällt, das einen Niederschlag von Chlor- und Schwefelsilber erzeugte. Dieser, gewaschen und wieder mit flüssigem Ammoniak behandelt, gab eine Auflösung, deren Chlorsilber von Neuem durch Salpetersäure gefällt wurde.

Der Schwefel fand sich, indem einige Augenblicke eine andere Portion Flüssigkeit mit reinem Chlornatron erhitzt wurde, um das unterschwefligsaure Ammoniak, welches sich gebildet hatte, in schwefelsaures zu verwandeln. Die Schwefelsäure wurde nachher durch salzsauren Baryt abgeschieden und aus dem Gewicht des schwefelsauren Baryts ergab sich das des Schwefels.

Folgendes sind die Resultate von drei Versuchen, deren jeder mit einer besonders dargestellten Menge des Präparates angestellt wurde. Jedesmal wurde die Menge des freien Schwefels, die immer sehr gering ist, erkannt, indem mit 4 Grammen Substanz gearbeitet wurde. Die Menge des Chlorsilbers und die des schwefelsauren Baryts wurde blos aus einem Theile der Flüssigkeit bestimmt. Durch die Berechnung wurde alles auf eine gleiche Menge Chlorschwefel-Ammoniak zurückgeführt.

Erster Versuch.	Gr.
Schwefel durch Wasser abgeschieden	0,192
Schwefel des unterschwefligsauren Salzes	0,6876
Chlor	1,6396,

oder

Schwefel, frei,	56,20	
Schwefel	201,16	1 At.
Chlor	479,25	1 At. + 36,6.

Die Zusammensetzung enthält ohne allen Zweifel Chlor und Schwefel in dem nämlichen Verhältnisse wie der Chlorschwefel. Der durch den Versuch erhaltene Ueberschuss an Chlor entsteht augenscheinlich daher, dass die bei der Bereitung des Chlorschwefel-Ammoniaks genommenen Vorsichts-

massregeln nicht hinreichten, um die völlige Zersetzung eines Theiles des Chlorschwefels durch das Ammoniak zu verhindern, wie es ausserdem der Schwefel beweist, der sich abgeschieden vorfand. Ausserdem entstand ein wenig Salmiak so wie ein wenig Stickstoff. Ist der Schwefel im Verhältniss zum Salmiak im Ueberschusse vorhanden, so liegt der Grund darin, dass letzterer, als der dichtere Körper, in grösserer Menge auf den Porcellanschalen zurückbleibt.

Die auf diese Weise erklärte Operation giebt: Gr.

Schwefel des unterschwefligsauren Salzes	0,6876
Chlor des Chlorürs	1,5130
Ammoniak	1,4182
Schwefel, frei,	0,1920
Salmiak	0,1892
	4,0000,

oder

Schwefel	201,16	1 Atom.
Chlor	442,65	1 At.
Ammoniak	433,55	2 At. (Th. 428,96).

Zweiter Versuch. Gr.

Schwefel des unterschwefligsauren Salzes	0,714
Chlor des Chlorürs	1,570
Ammoniak	1,501
Schwefel, frei,	0,138
Salmiak	0,077
	4,000,

oder

Schwefel	201,16	1 At.
Chlor	442,65	1 At.
Ammoniak	422,88	2 At. (Th. 428,96).

Dritter Versuch. Gr.

Schwefel des unterschwefligsauren Salzes	0,700
Chlor	1,542
Ammoniak	1,480
Schwefel, frei,	0,166
Salmiak	0,112
	4,000,

oder

Schwefel	201,16	1 At.

Chlor	442,65	1 At.
Ammoniak	425,30	2 At. (Th. 428,46).

Man sieht, dass nach Abzug der kleinen Menge Schwefel und Salmiak, welche die Substanz beigemengt enthält, sie besteht aus:

Chlor, 1 Atom	442,65
Schwefel, 1 Atom	201,16
Ammoniak, 2 Atome	428,96,

oder aus:

Chlorschwefel, 1 At.	543,81	55,93
Ammoniak, 2 At.	428,96	44,07
		100,00.

Es könnten jedoch, da das Ammoniak nur aus dem Verluste gefunden worden war, welche Sorgfalt ich auch bei den Versuchen angewendet hätte, noch einige Zweifel über die wahre Natur der Zusammensetzung übrig bleiben. Um sie zu heben, mengte ich einen Theil der Substanz mit metallischem Kupfer, das eben in einem Strome von Wasserstoffgas bis zum Rothglühen erhitzt worden war, um seine Oberfläche völlig zu desoxydiren. Dieses Gemenge wurde in eine gläserne Röhre gebracht und eine sehr lange Kupfersäule wurde vor das Gemenge gebracht. Ich zersetzte eine grosse Menge von der Substanz, um die ganze atmosphärische Luft auszutreiben, nachher erhitzte ich das Kupfer bis zum Rothglühen und fuhr dann mit der Zersetzung fort. Ich erhielt in reichlicher Menge ein Gas, welches aus einer sehr kleinen Menge Ammoniakgas, dessen ich mich durch Wasser entledigte, und einem Gemenge von Stickstoff- und Wasserstoffgas bestand. 37,8 Volumen dieser letztern Gasarten, mit 22 Volumen Sauerstoff gemengt und durch elektrische Funken zersetzt, verloren 42,8 Volumen, welche 28,5 Volumen Wasserstoff enthielten. Das untersuchte Gas bestand also aus 28,5 Wasserstoff und 9,3 Volumen Stickstoff, das heisst aus den nämlichen Mengen wie das Ammoniak. Die durch den Versuch erhaltenen Zahlen könnten noch auf die Vermuthung bringen, dass sich die gelbe Substanz als ein Gemenge von Salmiak und eines Schwefelstickstoff-Ammoniaks betrachten lasse; aber dieser Annahme widerspricht die ausserordentliche Gleichartigkeit der gelben Substanz, ihre Eigenschaften, der Umstand, dass der Schwefelstickstoff sich nicht mit Ammoniak verbindet so wie das Dasein einer Ver-

bindung ersten Grades, die nur ein Atom Ammoniak enthält und welche nur durch eine neue Menge dieses Alkali's in die gelbe Substanz umgewandelt wird.

Das Halbchlorschwefel-Ammoniak hat eine helle citronengelbe Farbe. Es hat keinen Geruch; sich selbst überlassen, lässt es bald ein wenig Ammoniak entweichen; aber die Menge, welche es verlieren kann, ist gering. 1 Gramm, dem luftleeren Raume über Schwefelsäure ausgesetzt, hatte nach Verlauf von 14 Stunden 2 Milligrammen, nach 48 Stunden 16 Milligrammen und nach 96 Stunden 23 Milligrammen verloren.

Mit Vorsicht in einer Röhre erhitzt, giebt es Anfangs Ammoniakgas, nachher ein Gemenge von Ammoniakgas und Stickstoff, Schwefel und Salmiak. Zugleich verflüchtigt sich Schwefelstickstoff, der sich oben an den Gefässen als krystallinisches Pulver verdichtet. Diese verschiedenen Reactionen finden selbst bei einer Temperatur von 100° statt, wenn sie lange genug unterhalten wird. Dieselben Erscheinungen zeigt das Chlorschwefel-Ammoniak auch, wenn es in einem auf 35 bis 40 Grad erhitzten Raume gelassen wurde. Sie werden noch hervorstechender erhalten, wenn die Substanz in einem Strome von Wasserstoffgas oder Ammoniakgas bei einer Temperatur von 100 bis 240 Grad erhitzt wird. Ich hatte gehofft, durch diese Mittel einen Theil des Ammoniaks abzuscheiden und einen Chlorschwefel zu erzeugen, den das Wasser ganz in Salmiak und in Schwefelstickstoff verwandeln würde; meine Hoffnung aber wurde getäuscht; denn ehe diese Menge Ammoniak ausgetrieben wird, haben die Elemente schon auf einander reagirt und so andre Producte erzeugt.

Kaltes Wasser verwandelt das Halbchlorschwefel-Ammoniak allmählig in ein Gemenge von chlorwasserstoffsaurem und unterschwefligsaurem Ammoniak. Der in der Substanz enthaltene Schwefel bleibt unter der Gestalt eines gelblich-weissen Pulvers zurück. Diese Umwandlung erfordert mehrere Tage, wenn man sich des kalten Wassers bedient; sie erzeugt sich aber geschwind, wenn die Gefässe einer warmen, jedoch von dem Siedepuncte des Wassers noch entfernten Temperatur ausgesetzt werden.

So wie man das Chlorschwefel-Ammoniak in kaltes Wasser bringt, scheidet sich ein gelbes Pulver ab, welches

Schwefelstickstoff ist, und man erhält eine Flüssigkeit von gelber Farbe, welche chlorwasserstoffsaures und unterschwefligsaures Ammoniak enthält, und eine eigenthümliche Zusammensetzung, die ich als eine Verbindung von Chlorschwefel, Schwefelstickstoff und Ammoniak betrachte; ihr Dasein ist aber nur von sehr kurzer Dauer. Nach Verlauf einiger Augenblicke erzeugt sich schon zwischen ihren Elementen eine innere Reaction, die gelbe Farbe wird immer schwächer und verschwindet endlich mit der Zersetzung der gelben löslichen Substanz.

Will man diese Reaction benutzen, um Schwefelstickstoff zu bereiten, so stellt die dadurch erhaltene Menge nur den dritten Theil des Schwefels dar, da die zurückbleibenden $^2/_3$ in die Flüssigkeit übergehen. Vergebens versuchte ich, diess zu verhindern, indem ich zu der Flüssigkeit eine Säure setzte, um einen Theil des Ammoniaks zu sättigen. Ihre ganze Wirkung beschränkt sich darauf, die Zersetzung der löslichen gelben Substanz zu beschleunigen, ohne die Menge des Schwefelstickstoffes zu vermehren. Selbst das Chlor verändert an diesem Resultate nichts. Es richtet seine Wirkung vorzugsweise auf das Wasser, die unterschwefligsauren Salze werden augenblicklich in schwefelsaure verwandelt und die Flüssigkeit wird durch die sich erzeugende Chlorwasserstoffsäure sauer.

Alkohol, wie wenig Wasser er auch enthalten mag, verhält sich ganz auf dieselbe Weise wie Wasser.

Schwefeläther, frei von Wasser und Alkohol, färbt sich, wenn er mit dem Chlorschwefel-Ammoniak in Berührung gebracht wird, gelb und lässt, als Rückstand seiner Abdampfung, bei einer gelinden Wärme krystallisirten Schwefelstickstoff mit Schwefel gemengt. Die Menge der sich auflösenden Substanz ist sehr gering, und nach mehreren Behandlungen bemerkt man, dass die Producte ihre Natur verändern.

Concentrirte Schwefelsäure (1,85) hat eine sehr starke Wirkung auf das Halbchlorschwefel-Ammoniak. Sie bemächtigt sich des Ammoniaks und macht den Chlorschwefel frei. Zugleich aber verflüchtigt sich eine gewisse Menge neutrales Chlorschwefel-Ammoniak, so dass bei dieser Reaction ein Theil der Zusammensetzung in seine zwei constituirenden Elemente zersetzt wird, während ein anderer Theil sich blos in eine weniger ammoniakhaltige Zusammensetzung verwandelt.

Chlorschwefel-Ammoniak.

Martens hat uns mehrere Eigenschaften dieses Körpers kennen gelehrt, obwohl er ihn nicht ganz rein erhalten zu haben scheint, denn er schreibt ihm die pyrophorische Eigenschaft zu, die er nur in sofern besitzt, als er einen Ueberschuss an Chlorschwefel enthält. Er ist ein flockiges rothbraunes Pulver, von einem eigenthümlichen Geruche, der einige Aehnlichkeit mit dem des Chlorschwefels hat. Nach **Martens** scheidet Schwefelsäure Chlorschwefel davon ab, Alkohol und Aether lösen ihn auf, Wasser verwandelt ihn allmählig in Schwefel, in Chlorwasserstoffsäure, unterschwellige und schwellige Säure. Dieser Chemiker nahm an, dass er aus einem Atom Chlorschwefel und einem Atome Ammoniak bestehe.

Ich habe diesen Körper analysirt, indem ich ihn in stark ammoniakhaltigem Wasser kochte, den Schwefel wog, der hier in Gestalt einer kleinen gelben Masse zurückbleibt, und in der Flüssigkeit vermittelst des salpetersauren Silbers und des Baryts Chlor und Schwefel aufsuchte, die darin aufgelöst waren.

Ich fand auf zwei Gramme:

Schwefel	0,4677	201,16
Chlor	1,0260	441,30
Ammoniak	0,5063	217,40
	2,0000.	
Schwefel	0,468	201,16
Chlor	1,033	444,01
Ammoniak	0,499	214,44
	2,000.	

Dieser Körper besteht also, wie es **Martens** theoretisch angenommen hatte, aus:

Chlorschwefel, 1 Atom	643,81	75
Ammoniak, 1 At.	214,47	25
		100.

Das Chlorschwefel-Ammoniak wird, wie ich schon erwähnt habe, durch die Wirkung des Chlorschwefels in Ueberschuss auf Ammoniak bereitet, die Operation ist dieselbe wie bei dem Halbchlorschwefel-Ammoniak. Jedoch muss man das Ammoniak nur Blase auf Blase ankommen lassen und mit dem Hinzusetzen von neuem Chlorschwefel nicht zögern, so wie

der auf den Näpfchen befindliche gänzlich verschwunden ist. Auch müssen diese jedesmal gewechselt werden. Am gewöhnlichsten geschieht es, dass die Substanz einige gelbe Partien enthält ; jedoch verschwinden sie bald durch ihre Vermischung mit der rothen Masse, welche immer einen kleinen Ueberschuss an Chlorschwefel enthält. Am Ende der Operation fährt man fort, blos Ammoniak langsam ankommen zu lassen, um diesen Ueberschuss an Chlorschwefel umzuwandeln, der nur mechanisch mit dem Producte gemengt ist.

Wird die Operation mit angemessener Sorgfalt angestellt und zu einer trocknen und kalten Zeit, so scheidet sich kein Schwefel ab, der die Reinheit des Productes verändert. Mit einem unter den günstigsten Umständen bereiteten Chlorschwefel ist die vorhergehende Analyse angestellt worden.

Das Wasser löst eine ziemlich grosse Menge von Chlorschwefel-Ammoniak auf und färbt sich gelblich-braun, zugleich häuft sich ein anderer Theil zu einer weichen Masse zusammen. Hält man die Flüssigkeit in gelinder Wärme, so sieht man, wie die braune Substanz nach und nach blass wird und allmählig eine grünliche und eine gelbe Farbe annimmt. Später entfärbt sich diese Flüssigkeit von selbst und nach Verlauf einiger Zeit trübt sie sich und setzt Schwefel ab. Der gelbe Absatz, welcher nach dem Digeriren des Chlorschwefel-Ammoniaks im Wasser zurückbleibt, ist Schwefel, welcher noch einige Spuren von Stickstoff und Ammoniak enthält. Er ist nicht pulverig, sondern fest. Er ist eins der Producte von der Zersetzung der Ammoniakverbindung und war nicht damit gemengt, wie es bei dem Halbchlorschwefel-Ammoniak der Fall ist. Die Flüssigkeit ist sauer, sie enthält chlorwasserstoffsaures und unterschwefligsaures Ammoniak, Chlorwasserstoffsäure und unterschweflige Säure. Letztere zersetzt sich langsam in schweflige Säure und Schwefel, welcher die Flüssigkeit milchicht macht.

Die nämliche Umwandlung findet mit kaltem Wasser statt; es vergehen aber mehrere Tage, ehe sie vollständig erfolgt.

Vertritt flüssiges Ammoniak die Stelle des Wassers, so erfolgt die Umwandlung geschwinder, und die Säuren bleiben zurück, gesättigt durch das Alkali, es setzt sich kein Schwefel in milchichtem Zustande ab; niemals aber lässt sich die Abscheidung des Schwefels in Masse völlig verhindern, da die

immer sehr geringe Menge desselben gewissermassen bei jeder Operation eine Veränderung erleidet.

Das Ammoniakgas wird von dem Chlorschwefel-Ammoniak, ohne merkliche Entwicklung von Wärme, langsam absorbirt. Die Substanz nimmt eine grüne Farbe an, nachher verwandelt sie sich in gelben Chlorschwefel, der noch mehr mit Ammoniak geschwängert ist. Die Art, wie sich Chlorschwefel-Ammoniak in der Wärme verhält, ist gewiss eine seiner merkwürdigsten Eigenschaften. Dieser Körper ist nicht flüchtig, wie Martens glaubte; kaum ist er dem Einflusse des Feuers ausgesetzt, so verändert sich seine Farbe mit Geschwindigkeit und er wird in seiner ganzen Masse gelb. Die angemessenste Art, diese Umwandlung zu bewirken, ist, den rothen Chlorschwefel in eine Röhre zu bringen, die in kochendes Wasser getaucht wird. Um sich einer völligen Zersetzung zu versichern, ist es gut, die Substanz einige Stunden lang einer Temperatur von 100° ausgesetzt zu lassen. Aus einer rothen Substanz verwandelt sie sich in ein reines gelbes Pulver, das dunkler ist als das Chlorschwefel-Ammoniak. Während dieser Umwandlung entwickelt sich nichts, und wird nichts absorbirt. Es ändert sich blos die Art der Verbindung. Das neue Product ist ein Gemenge von Salmiak und einer Verbinbung von Chlorschwefel und Schwefelstickstoff.

Dieses Product, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, giebt reichliche Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure. Es giebt bei einer sehr mässigen Hitze viel Salmiak, Schwefel und Stickstoff, welcher letztere mit Dämpfen von Chlorschwefel geschwängert ist, die das Quecksilber angreifen. Der Aether hat keine Wirkung auf dasselbe.

4 Atome der rothen Chlorschwefelverbindung geben:

Salmiak $N_3 H_9 + H_3 Cl_3$

Chlorschwefel-Schwefelstickstoff $NS_3 + SCl$.

Die Zusammensetzung dieses neuen Körpers ist merkwürdig; es ist die rothe Chlorschwefelverbindung, in welcher das Ammoniak durch Schwefelstickstoff ersetzt ist. Die Menge Stickstoff ist dieselbe geblieben, blos die 3 Atome Wasserstoff werden durch ihr Aequivalent oder 3 Atome Schwefel ersetzt.

Wenn der Chlorschwefel-Schwefelstickstoff in Wasser gethan wird, so löst er sich ganz darin auf. Wird eine hinrei-

chende Menge Wasser angewendet, so ist die Auflösung gelb und besitzt einen ganz eigenthümlichen Geruch; es ist der, welcher der gelben Substanz selbst eigen ist. Einige Augenblicke später nimmt diese Flüssigkeit eine braune Farbe an. Sie wird durch eine braune Substanz getrübt, die sich nur ausserordentlich langsam absetzt, während die Zersetzung fortgeht. Bei einer Temperatur von 8 bis 100°, bei welcher die Umwandlung vor sich ging, wurde zu ihrer völligen Beendigung drei Tage erfordert. Alsdann war die Flüssigkeit farblos; sie enthielt Ammoniak, Wasser, Chlorwasserstoffsäure, unterschweflige Säure, Schwefelsäure und eine Spur von Schwefelwasserstoff; sie zeigte eine sehr bestimmte saure Reaction. In dem Augenblicke, als ich diese Flüssigkeit zum ersten Male abgoss, war sie noch sehr gelb gefärbt und enthielt keine Schwefelsäure. Der braune Absatz wurde durch Decantiren mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser kein Chlor mehr enthielt. In diesem Zeitpuncte fand sich unterschwefelsaures Salz darin, das durch die Wirkung des Wassers auf den Absatz entstanden war. Letzterer wurde mit kaltem Alkohol gewaschen und nachher durch reinen kochenden Aether ausgezogen. Beide Auflösungsmittel hatten Schwefelstickstoff, mit ein wenig Schwefel und einigen Spuren Chlor vermischt, aufgelöst. Der braune Absatz wurde alsdann im luftleeren Raume getrocknet. Er gab im Feuer Stickstoff und Ammoniak zu gleichen Volumen und liess viel Schwefel. Das Wasser verwandelte ihm langsam in unterschwefligsaures Ammoniak, mit einigen Spuren von chlorwasserstoffsaurem Salze gemengt, und ein Absatz von Schwefel blieb zurück. Weder Alkohol noch Aether konnten ihn auflösen. Wird er mit Aetzkali in Alkohol gebracht, so nimmt der Alkohol eine Amethystfarbe an von einer herrlichen, sehr dunkeln Nüance. Nachher verschwand die Farbe und es bildete sich ein unterschwefligsaures Salz. Als ich das Kali durch Schwefelnatrium ersetzte, erhielt ich die nämliche Farbe; sie hatte jedoch bei weitem nicht dieselbe Intensität. Ich fand bei einem über die Zusammensetzung dieser Substanz angestellten Versuche zwei Atome Stickstoff, ein Atom Ammoniak und fast genau sieben Atome Schwefel mit einigen Spuren Chlor gemischt; da aber aus viel Chlorschwefel-Schwefelstickstoff nur eine ausserordentlich

geringe Menge brauner Substanz entsteht und fünf und zwanzig Centigrammen von dieser Substanz zu meinen Versuchen zureichen mussten, so führe ich diese Resultate nur mit einigem Misstrauen an.

Ich habe so eben gezeigt, dass der Chlorschwefel-Schwefelstickstoff im Wasser löslich sei und dass er sich darin langsam in Salmiak mit einem Ueberschuss von Säure verwandle. Seine Zusammensetzung ist in der That von der Art, dass das Wasser ihn in Chlorwasserstoffsäure und unterschweflige Säure und in Ammoniak umwandeln kann. Die Resultate sind ein wenig verwickelt, wie ich es schon weiter oben, aber nur bei einer kleinen Menge Substanz, gezeigt habe, wegen des Absatzes einer Portion Schwefelstickstoff und Schwefel und der Bildung einer geringen Menge von der braunen ammoniakalischen Substanz.

In einer nächsten Abhandlung werde ich auf einige sehr merkwürdige Eigenschaften des Chlorschwefel-Schwefelstickstoffes zurückkommen so wie auf gewisse Eigenschaften des Chlorschwefel-Ammoniaks, welche ein grosses Interesse darbieten.

Wirkung des flüssigen Ammoniaks auf den Chlorschwefel (Chlorschwefelstickstoff-Ammoniak).

Wird Chlorschwefel in Aetzammoniak gegossen, so tritt eine sehr starke Wirkung ein und es entwickeln sich röthliche Dämpfe in reichlicher Menge. Diese von allen Chemikern beobachtete Thatsache ist ihren Resultaten nach nur durch das Wenige bekannt, was Gregory und Martens darüber bekannt gemacht haben. Die Reaction zeigt merkwürdige und wesentliche Umstände, die meinen Vorgängern entgangen sind.

Wird Chlorschwefel tropfenweise in Ammoniak gegossen, so tritt eine lebhafte Wirkung ein; es entwickelt sich viel Wärme, es entstehen dicke Dämpfe, und in der Flüssigkeit bildet sich eine weiche dunkel rothbraune Substanz. Wird der Chlorschwefel vermittelst einer kleinen Pipette und in geringer Menge auf den Boden des Gefässes gebracht, so zeigen sich keine Dämpfe mehr, und man erkennt leicht, dass die rothe Substanz entsteht, ohne dass sich eine Gasblase bildet. Fährt man mit Hinzusetzen des Chlorschwefels fort, so nimmt die Flüssigkeit eine schöne Lilasfarbe an. Später erhitzt sich

die Flüssigkeit sehr und wird vom abgeschiedenen Schwefel milchicht.

Lässt man die rothe Substanz in der Flüssigkeit, so wird sie immer blässer, und sie wandelt sich endlich in eine andre blassgelbe Substanz um. Nimmt man sie heraus, sobald sie sich gebildet hat, so geräth sie nach Verlauf einiger Augenblicke in starke Hitze, bläht sich auf und verwandelt sich bald in die nämliche gelbe Substanz.

Zerreibt man die rothe Substanz unter kaltem Wasser, um sie von der anhängenden Auflösung zu befreien, bringt sie dann auf ein Filter und trocknet sie zwischen ungeleimtem Papier, so kann man sie in Gestalt eines Pulvers erhalten; aber ihr Dasein ist von sehr kurzer Dauer; bald erhitzt sie sich, bläht sich auf und lässt den gelben Rückstand, von dem ich gesprochen habe.

Um dieses Product zu untersuchen, goss ich unter beständigem Schütteln Chlorschwefel in flüssiges Ammoniak von 22°, das mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser verdünnt war. Mit reinem Ammoniak würde die Wirkung allzu lebhaft sein. Man muss die Zersetzung unterbrechen, ehe das Ammoniak bedeutend geschwächt ist. Der Versuch kann nur unter der Bedingung gelingen, dass das Ammoniak im Ueberschuss gebraucht wird, damit es immer genug concentrirt bleibe, und dass damit aufgehört wird, sobald sich die Flüssigkeit erhitzt hat; sonst würde die Zersetzung der rothen Substanz in der Flüssigkeit selbst anfangen. Sobald sich eine etwas bedeutende Menge rothe Substanz gebildet hat, muss die Flüssigkeit auf Leinwand gegossen, die rothe Substanz schnell weggenommen, schleunig in kaltes Wasser gebracht, darin zwischen den Fingern in eine dünne Platte ausgedehnt werden, um eine niedrige Temperatur zu erhalten, und sogleich darauf in andres Wasser, indem man sie beständig durchknetet, gebracht werden. Diese Manipulation, welche zum besondern Zweck hat, die freiwillige Zersetzung dieses Körpers zu verhindern, dient auch dazu, ihn vom Ammoniak und den Ammoniaksalzen der Flüssigkeit zu befreien.

Das Ammoniak, in dem sich das rothe Product gebildet hat, kann wiederholt eine neue Menge desselben geben; die Operation aber muss nothwendig fractionirt werden.

Ich habe bereits gesagt, dass die Flüssigkeit eine Lilasfarbe annahm. Diese Wirkung rührte von der Auflösung einer kleinen Menge rother Substanz im Ammoniak her, und sie entsteht den Augenblick, wenn nach Absonderung eines Theiles des Productes dieses mit dem flüssigen Ammoniak in Berührung gebracht wird.

Die Flüssigkeit, in der die rothe Substanz sich gebildet hat, enthält chlorwasserstoffsaures Ammoniak, unterschwefligsaures und schwefelsaures Ammoniak und auch Schwefel, der sich absondert und darin schwebend bleibt.

Ich habe schon die sonderbare Eigenschaft angegeben, die dieser Körper besitzt, dass er sich nämlich erhitzt, aufbläht und sich zersetzt, wenn er kaum entstanden ist. Diese freiwillige Zersetzung ist von einer Ammoniakentwickelung begleitet.

Um die Zusammensetzung dieses sonderbaren Körpers kennen zu lernen, ist mir folgendes Verfahren am besten gelungen:

Nachdem die rothe Substanz entstanden und gewaschen war, brachte ich sie in eine Flasche mit destillirtem Wasser und überliess sie acht und vierzig Stunden sich selbst. Die Zersetzung erfolgte langsam, die rothe Farbe wurde nach und nach blass, bis die Substanz gänzlich in eine gelbe, trockne, zerreibliche, citronenfarbige Masse verwandelt war. Die Verwandlung erfolgte, ohne dass sich Gas entwickelte, und nach der Reaction enthielt die Flüssigkeit unterschwefligsaures Ammoniak, chlorwasserstoffsaures Ammoniak und ein wenig Ammoniak in Ueberschuss. Ich pulverte diese Masse und liess sie noch ein oder zwei Tage in der Flüssigkeit.

Die von der rothen Substanz gegebene alkalische Flüssigkeit wurde nach dem schon beschriebenen Verfahren analysirt. Das Chlor wurde nämlich in Chlorsilber und der Schwefel in schwefelsauren Baryt verwandelt. Ich erhielt:

	1ster Versuch.	2ter Versuch.
Schwefelsauren Baryt	2,000 Gr.	1,463 Gr.
Chlorsilber	0,620	0,448.

Diese Zahlen lassen sich in folgende verwandeln:

Schwefelsaurer Baryt	5832	5832
Chlorsilber	1808	1787.

Berechnet:

Schwefelsaurer Baryt	5832	4 At. = Schwefel, 4 At.
Chlorsilber	1794	1 At. = Chlor, 1 At.

Diese Resultate lassen sich auf folgende Weise ganz natürlich erklären: 3 Atome Schwefel waren als Schwefelstickstoff in der rothen Substanz und sind durch Wasser in unterschwefligsaures Ammoniak verwandelt worden. Das Atom Chlor und das Atom Schwefel, welche übrig blieben, waren als Chlorschwefel darin enthalten und bildeten auf Kosten des Wassers Chlorwasserstoffsäure und unterschweflige Säure. Da diese beiden Säuren sich als Salze in der Flüssigkeit wieder fanden, so mussten sie $1\frac{1}{3}$ Atom Ammoniak aufnehmen, das selbst in der rothen Substanz zum voraus vorhanden war, und da diese noch Ammoniak entwickelt, wenn sie sich beim Zersetzen aufbläht, und da die Flüssigkeit, in der die Reaction langsam erfolgte, einen geringen Ueberschuss dieses Alkali's enthält, so nehme ich an, dass die rothe Substanz 2 Atome Ammoniak enthielt und folgende Zusammensetzung hatte:

Chlor, 1 Atom	442,65	26,41
Schwefel, 4 Atome	804,48	48,00
Ammoniak, 2 Atome	428,94	25,59
	1676,07	100,00.

Die Zusammensetzung lässt sich in folgender Formel ausdrücken:

Chlorschwefel-Ammoniak, 1 At.
Schwefelstickstoff-Ammoniak, 1 At.

$$(Cl\,S + Am) + (AS_3 + Am).$$

Aber ausserdem, dass der Schwefelstickstoff nicht geeignet scheint, die Rolle einer Säure zu spielen, so erklärt die vorhergehende theoretische Zusammensetzung nicht die Leichtigkeit, mit der die Umwandlung der rothen Substanz erfolgt. Diese hängt gewiss davon ab, dass die etwas starken Verwandtschaften nicht gesättigt sind, und erklärt sich weit besser, wenn man eine Verbindung des Ammoniaks mit einem Körper annimmt, der selbst aus Chlorschwefel und Schwefelstickstoff gebildet ist. Die geringe Stabilität eines Körpers, wie dieser ist, lässt sich leicht begreifen. Das Ammoniak wird darin nur schwach zurückgehalten und strebt unablässig eine Zersetzung zu bewirken, durch welche Producte entstehen, die durch

stärkere Verwandtschaften verbunden sind. Kurz, die auf nassem Wege sich bildende rothe Substanz scheint mir auf folgende Weise dargestellt werden zu müssen:

Chlorschwefel, 1 At. Schwefelstickstoff, 1 At.	Chlorschwefelstickstoff	74,41
Ammoniak, 2 At.		25,59
		100,00.

Im Vorhergehenden habe ich keine Rechenschaft von der gelben Substanz gegeben, die nach der Bildung des unterschwefligsauren und chlorwasserstoffsauren Ammoniaks übrig bleibt; denn diese ist ein zufälliges Product, dessen Menge bei jedem Versuche und in jedem Augenblicke verschieden ist. Es bildet sich wenig davon, wenn das Ammoniak kalt und concentrirt ist, mehr dagegen, wenn es schwach wird und sich erhitzt.

Diese gelbe Substanz hat schon Gregory's Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Sie besteht fast ganz aus Schwefel. Sie gab beim Erhitzen Ammoniak und Stickstoff fast zu gleichen Volumen, aber in so geringer Menge, dass die beiden Gase aufs höchste dem funfzigsten Theile der Masse an Gewicht gleich kamen. Jedoch besitzt diese Substanz einen sehr merkwürdigen Charakter, dessen Entdeckung wir Gregory verdanken, welcher in der Eigenschaft besteht, vermittelst Alkohols und ein wenig Kali's eine Flüssigkeit von einer bewundernswürdigen Amethystfarbe zu geben, die unglücklicher Weise bald verschwindet, indem sie unterschwefligsaures Salz zurücklässt. Um unterschwefligsaures Ammoniak zu bilden, braucht man diese gelbe Substanz nur im Wasser zu kochen; sie wird aber nicht durch das Wasser ausgezogen und behält die dem Schwefelstickstoff eigenthümliche Eigenschaft, die alkoholischen Flüssigkeiten, zu denen Kali zugesetzt wird, roth zu färben. Ich konnte gleichfalls die Bildung weisser Krystalle beim Digeriren in kochendem Alkohol beobachten, die Gregory beschrieben und beobachtet hat. Diese Krystalle hat dieser Chemiker für Schwefelstickstoff gehalten; es ist aber gewiss, dass sie in der Hitze Schwefelstickstoff und Ammoniak in viel grösserer Menge geben, als die gelbe Substanz, aus der sie entstehen; aber auch hierin macht Schwefel einen grossen Theil der Masse aus. Man erhält eine

so geringe Menge von diesen Producten, dass ich sie nicht weiter untersuchen konnte.

Der gelbe Absatz, von dem ich so eben gesprochen habe, entsteht allemal, wenn die Reaction des Ammoniaks und Chlorschwefels einen Absatz von Schwefel erzeugt. Was ich bei der Analyse des Chlorschwefel-Ammoniaks als Schwefel betrachtete, ist dieselbe Substanz; aber die darin enthaltene Menge Stickstoff und Ammoniak ist so gering, dass ich sie vernachlässigen konnte und dass sie keine Veränderung in den Folgerungen herbeiführen kann, die ich aus den analytischen Beweisen gezogen habe.

Schwefelstickstoff.

Der Schwefelstickstoff entsteht, wie ich gesagt habe, wenn das Halbchlorschwefel-Ammoniak mit Wasser behandelt wird. Ist letztere Verbindung direct, d. h. durch Wirkung eines Ueberschusses an Ammoniak auf den Chlorschwefel erzeugt worden, so enthält er immer freien Schwefel. Seine Menge ist gering: da er aber mit dem Schwefelstickstoff gemengt bleibt, der selbst nur eine geringe Portion der ammoniakalischen Verbindung darstellt, aus welcher er entsteht, so folgt daraus, dass der Schwefelstickstoff in diesem Falle mit einer ziemlich grossen Menge Schwefel gemengt sein muss, von dem er nur mit Mühe nach vielfacher Behandlung mit Aether befreit werden kann.

Da die Bereitung der Chlorschwefelverbindung mit einem Atom Ammoniak ruhiger erfolgt und hier kein Schwefelabsatz oder nur ein sehr geringer eintritt, so erzeugt man lieber bei einer ersten Operation diese rothe Chlorschwefelverbindung und verwandelt sie in Halbchlorschwefel-Ammoniak, das man dann mit Wasser behandelt. Der sich absetzende Schwefelstickstoff wird mit Wasser gewaschen, bis letzteres farblos ist und das salpetersaure Silber nicht mehr die Anwesenheit von Chlor darin erkennen lässt. Alsdann wird ein- oder zweimal sehr concentrirter Alkohol auf das Filter gebracht, um das Wasser zu entfernen. Der Schwefelstickstoff wird zwischen ungeleimtem Papier ausgedrückt und vollends im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure schnell getroknet. Ich erhielt auf diese Weise, wenn die Chlorschwefelverbindung zu

einer trocknen und kalten Zeit bereitet worden war, vollkommen reinen Schwefelstickstoff. Hält er noch Schwefel zurück, so muss er mehrere Male mit reinem und kochendem Aether behandelt werden, wodurch er davon befreit wird. Die Reinheit des Productes lässt sich daran erkennen, dass es sich beim Digeriren im Wasser auflöst, ohne einen Rückstand zu lassen.

Die Zusammensetzung des Schwefelstickstoffes lässt sich ganz natürlich von der ihm eignen wichtigen Eigenschaft ableiten, durch Wasser in unterschweflige Säure und Ammoniak verwandelt zu werden. Er besteht aus:

3 At. Schwefel	603,48	77,32
1 At. Stickstoff	117,32	22,68
	720,80	100,00.

Ich habe auch durch Versuche die Menge des Stickstoffes bestimmt, den er giebt, wenn er mit gut gereinigtem Kupfer erhitzt wird. Die Resultate stimmten sehr genau mit der erstern theoretischen Angabe überein. Ich hatte die erste Analyse so angestellt, dass ich Schwefelstickstoff, blos mit Glas vermischt, erhitzte. Ich habe aber auf dieses Mittel Verzicht geleistet, weil alsdann ein Theil des Schwefelstickstoffes mit dem Gase fortgeht. Dieses besitzt einen aromatischen Geruch, der mit dem Samen der Dolden Aehnlichkeit hat und der von einer sehr kleinen Menge von Substanz herrührt; denn es verliert diesen Geruch durch Waschen mit Wasser, das nichts an seinem Volumen ändert.

Der Schwefelstickstoff hat eine reine gelbe oder eine hellgrüne Farbe. Wurde er aus dem Chlorschwefel-Ammoniak bereitet, das aus der directen Wirkung eines Ueberschusses von Ammoniak auf Chlorschwefel entsteht, so ist er gelb. Entsteht er dagegen aus der durch Ammoniak und rothe Chlorschwefelverbindung erhaltenen Verbindung, so ist er grün. Diess sind zwei isomerische Zustände desselben Körpers; denn wenn der grüne Schwefelstickstoff in eine Röhre gehalten wird, die man in siedendes Wasser taucht, so wird er rein gelb, ohne das Geringste von seinem Gewichte zu verlieren. Den gelben Schwefelstickstoff habe ich in keinem Falle grün werden sehen.

Der Schwefelstickstoff scheint die Eigenschaft in einem hohen Grade zu besitzen, durch Reiben elektrisch zu werden.

Wenigstens wenn er sehr leicht gerieben wird, hängt er sich an Gefässe und Papier auf merkwürdige Weise an.

Der Schwefelstickstoff ist geruchlos; ist er jedoch warm, so verbreitet er einen ganz eigenthümlichen Geruch. Im ersten Augenblicke scheint er geschmacklos; bald aber zeigt er einen ziemlich herben Geschmack, der aber nicht lange anhält. Berührt man mit den Händen, die davon beschmuzt sind, irgend einen Theil des Körpers, an dem die Haut fein und empfindlich ist, wie in der Nähe der Augen, so entsteht bald ein Gefühl von Brennen, das ziemlich lange anhält.

Der Schwefelstickstoff ist nicht flüchtig. Jedoch habe ich ihn sich verflüchtigen und in den kalten Theilen des Apparates krystallisiren sehen, wenn er sich bei der Zersetzung von Chlorschwefel-Ammoniak in der Wärme erzeugte.

Die Hitze zersetzt ihn. Wird er in einer Röhre im Oelbade, nachdem er mit gepulvertem Glase vermischt worden war, erhitzt, so zersetzt er sich bei ungefähr 140° ruhig in Stickstoffgas und Schwefel. Wird er schnell auf dem Boden einer gläsernen Röhre erhitzt, so findet eine lebhafte Verbrennung statt, und wenn die Röhre verschlossen ist, so entsteht eine heftige Detonation. Die letztere Wirkung wird auch durch einen starken Stoss erzeugt.

Kaltes Wasser wirkt langsam auf den Schwefelstickstoff. Es verwandelt ihn in unterschwefligsaures Ammoniak. Mehrere Tage müssen vergehen, ehe die Umwandlung des ganzen Schwefels beendigt ist. Wird bei Wärme operirt, so erfolgt die Zersetzung sehr geschwind. Das gebildete Salz enthält einen Antheil Ammoniak und anderthalb Antheile unterschweflige Säure.

Alkohol löst kleine Mengen von Schwefelstickstoff auf. Ein wenig löslicher ist er in dem Aether und die Auflösung lässt ihn beim Abdampfen krystallisirt zurück.

Die alkalischen Auflösungen beschleunigen die Umwandlung des Schwefelstickstoffes in Ammoniak und unterschweflige Säure. In concentrirtem Ammoniak erfolgt die Zersetzung mit Lebhaftigkeit, die Flüssigkeit erhitzt sich sehr und es entsteht ein starkes Aufwallen. Dieses wird durch eine Entwickelung von Ammoniakgas erzeugt, ohne dass ein Theil Stickstoff entsteht. Diess ist blos Ammoniak, welches durch

Erhöhung der Temperatur ausgetrieben wird, die von der chemischen Wirkung herrührt.

Die Säuren, welche Wasser enthalten, zersetzen auf dieselbe Weise den Schwefelstickstoff, die unterschweflige Säure aber erleidet bald selbst eine secundäre Zersetzung, die sich durch einen Absatz von Schwefel und eine Ausscheidung von schwefliger Säure zeigt.

Die Wirkung, welche das Ammoniakgas auf den Schwefelstickstoff ausübt, ist eine der merkwürdigsten. Wird in eine Glaskugel ein bestimmtes Gewicht Schwefelstickstoff von grüner Farbe gebracht und man lässt einen Strom von sehr trocknem Ammoniakgas bei der gewöhnlichen Temperatur darauf streichen, so ändert der Schwefelstickstoff bald seine Farbe und wird dunkel gelb. Untersucht man ihn nach dieser Veränderung, so erkennt man, dass sein Gewicht nicht um ein Milligramm verändert ist, und dass seine Zusammensetzung und seine Eigenschaften dieselben geblieben sind. Blos der Molecülärzustand hat sich geändert. Die grüne Farbe ist verschwunden und in dem umgewandelten Producte findet sich nicht mehr die elektrische Beschaffenheit, vermöge deren er sich so fest an Gefässe und Papier anhing.

Schwefelnatrium wirkt auf den Schwefelstickstoff. Wird in ein Gefäss rectificirter Alkohol gebracht, sodann ein wenig Schwefelnatrium und Schwefelstickstoff, so lösen sich alle beide auf, indem sie der Flüssigkeit eine sehr dunkle hyacinthrothe Farbe geben. Ich machte einen Versuch mit wasserfreiem Alkohol oder mit Alkohol von 95°. Ich liess darin Schwefelnatrium auflösen (welches durch Trocknen des krystallisirten schwefelwasserstoffsauren Natrons im luftleeren Raume bereitet war) und sättigte es mit einem Ueberschusse von Schwefelstickstoff. Die Auflösung von einer sehr dunkeln Hyacinthfarbe enthielt vielleicht eine Verbindung von den beiden Schwefelverbindungen. Aber einige Augenblicke nach ihrer Bereitung zersetzte sie sich. Als ich das Schwefelnatrium durch ein Stück Kali- oder Natronhydrat ersetzte, zeigte sich dasselbe Phänomen der Färbung. Es scheint mir von der Bildung einer geringen Menge eines alkalischen Sulfürs auf Kosten des Schwefelstickstoffes herzurühren.

Wird grüner Schwefelstickstoff in eine Schale gebracht und sie in ein Gefäss gesetzt, welches ein wenig Chlorschwefel enthält, so machen die Dämpfe des letztern in einigen Augenblicken den Schwefelstickstoff gelb, ohne sein Gewicht zu vermehren. Diess ist dieselbe isomerische Umwandlung, die, wie ich bereits erwähnt habe, sich unter dem Einflusse des Ammoniaks erzeugt. Später würde der Chlorschwefel absorbirt werden. Bringt man Schwefelstickstoff in Chlorschwefel, so erhält man eine Auflösung, welche die dunkle Farbe des Broms hat. Ich brachte diese Flüssigkeit in eine gekrümmte und an einem Ende ausgezogene Röhre, welche ich in warmes Wasser tauchte, und liess einen Strom trocknes kohlensaures Gas hindurch streichen. Es verflüchtigte sich Chlorschwefel, der Schwefelstickstoff mit sich fortriss. Eine rothe Substanz, welche einen Ueberschuss von Chlorschwefel zu enthalten schien, blieb in der Röhre zurück, und es verdichteten sich in dem kalten Theile der Röhre einige gelbe Krystalle, die in dem Ammoniak blau wurden. Dieser Charakter gehört dem Chlorschwefel-Schwefelstickstoff an, welcher durch Erhitzen des rothen Chlorschwefel-Ammoniaks erhalten wird. Die directe Wirkung des Chlorschwefels schien mir kein bequemes Mittel, die Verbindung zu erhalten. Ich werde in einer nächsten Abhandlung auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Von allen Eigenschaften des Schwefelstickstoffes ist ohne Zweifel die eine der wichtigsten, welche er besitzt, sich in unterschweflige Säure und in Ammoniak umzuwandeln, indem er sich die Elemente des Wassers aneignet. Durch sie wird eine Analogie zwischen diesem Körper und der Reihe von Verbindungen organischen Ursprungs hergestellt, welche den Namen der Amide erhalten haben. Der Schwefelstickstoff ist ein unterschwefligsaures Salz minus Wasser, gewisser, als das Oxamid und der Harnstoff oxalsaures und kohlensaures Ammoniak gleichfalls minus Wasser sind. Ordnet man bei den Amiden die Atome auf verschiedene Weise, so erhält man mehrere Formeln, die alle mehr oder weniger Wahrscheinlichkeit haben und deren sich geschickte Chemiker abwechselnd bedienen, je nachdem sie ihnen bequemer sind, um die in einem Augenblicke entstehende Reaction zu erklären. Wenn die Rede

vom Schwefelstickstoff ist, so haben wir nur die Wahl unter zwei Annahmen. Der Schwefel oder der Stickstoff ist das negative Element. Als die Rede davon war, die Zusammensetzung des Oxamides festzustellen, hat Dumas in seiner Abhandlung über diesen Gegenstand diese Substanz betrachtet als bestehend aus Kohlenoxyd und Wasserstoffstickstoff oder Amid, indem das letztere das negative Glied in den Verbindungen ausmache. Er hat sich auf folgende Hypothese gestützt, dass, wenn eine binäre Zusammensetzung sich der Elemente des Wassers bemächtigt, sich immer das positive Princip des Sauerstoffes und das negative Element des Wasserstoffes bemächtige. Wird dieser Satz auf den Schwefelstickstoff angewendet, so leitet er zu folgendem Schlusse, dass der Schwefel in Verhältniss zum Stickstoffe basisch ist. Aber eine Ansicht wie diese scheint mir wenig Gewicht zu haben; denn da die Wirkung des Wassers auf eine Zusammensetzung aus Schwefel und Stickstoff (welches auch immer die Rolle sei, die jedes dieser Elemente spielt) entweder salpetrige Säure und Schwefelwasserstoff, oder Ammoniak und unterschweflige Säure erzeugen muss, so behaupte ich, dass die letztere Reaction aus dem einzigen Grunde vorzugsweise erfolgen müsse, weil den Verwandtschaften besser Genüge geleistet wird, da wo eine Base und eine Säure entsteht, die sich neutralisiren können. Ich bin jedoch geneigt, den Körper, von dem die Rede ist, als ein Schwefelazotür zu betrachten, aber indem ich mich darauf stütze, dass er sich ziemlich gut wie eine Base verbindet, während er wenig Neigung gezeigt hat, die Rolle der Säure zu spielen. Er wird also dem Ammoniak ganz analog sein, sowohl wegen seiner Eigenschaften als auch wegen seiner Zusammensetzung, blos dass der Schwefel, der mehr negativ als der Wasserstoff ist, der Zusammensetzung nicht einen Charakter von so hervorstechender alkalischer Beschaffenheit giebt.

Die alkalische Beschaffenheit des Schwefelstickstoffes wird vielleicht einmal einiges Licht auf die Zusammensetzung einer wichtigen Classe organischer zusammengesetzter Körper werfen, nämlich auf die der Alkaloïde. Unter der langen Reihe genannter rationeller Formeln, die seit einigen Jahren aufgestellt worden sind, beziehen sich keine auf diese Körper,

ausser etwa die, welche sich auf die Meinung Robiquet's gründen, welcher das Ammoniak als ganz gebildet in diesen Alkalien betrachtet. Erwägt man aber, dass die Säuren niemals Ammoniak daraus ziehen können, und zugleich, dass jeder Antheil dieser Körper immer einen Antheil Stickstoff enthält, ganz so wie es beim Ammoniak und Schwefelstickstoff der Fall ist, so kann man wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Alkaloïde Stickstoffverbindungen sein könnten, in denen der Wasserstoff und der Schwefel durch ein positives Princip ersetzt ist, das selbst aus Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff besteht, welches auch immer die Art sei, wie die drei Elemente unter einander verbunden sind. Es würde nicht unwichtig sein, die Alkaloïde unter diesem Gesichtspuncte zu studiren.

LXXVIII.

Ueber die essigsauren Bleisalze und das Bleioxyd.

Von

Payen.

(Annales de Chimie et de Physique, Sept. 1837. S. 37.)

Zweck und Hauptresultate der Abhandlung.

Die in der Ueberschrift genannten Substanzen finden in den chemischen Laboratorien, in den Gewerben und der Medicin so zahlreiche Anwendungen, dass man hoffen darf, noch einiges Interesse zu erregen, wenn man nach den Beobachtungen so vieler andern Chemiker neue darauf bezügliche Thatsachen mittheilt.

Ich wurde zur Unternehmung dieser Arbeit veranlasst, als ich die Mittel untersuchte, um der Kraft entgegenzuwirken, welche die Base mit der Säure eines der essigsauren Bleisalze verbindet, ein Resultat, das mir besonders nützlich schien, um die Atomgewichte mehrerer unmittelbarer Principien der Vegetabilien zu bestimmen.

Ich glaube das mir vorgesteckte Ziel erreicht zu haben und ausserdem einige Verfahrungsarten kennen zu lehren, vermittelst deren reines dreifachbasisches essigsaures Bleioxyd er-

halten wird, dessen wirkliche Krystallisation unbekannt war, so wie die auf nassem Wege zu bewirkende Bereitung des Bleioxydes als reine oder durchscheinende wasserfreie Krystalle zu zeigen; ferner das bis jetzt zweifelhafte Dasein eines Hydrates des Bleioxydes zu beweisen und seine Bereitung in sehr netten krystallinischen Formen darzulegen; leichte und zuverlässige Mittel anzugeben, wie essigsaure Bleisalze und ihre Mischungen von einander unterschieden werden können; endlich das Dasein eines neuen essigsauren Bleisalzes darzuthun, welches mehrere Phänomene zu erklären gestattet, deren Ursache bis jetzt unbekannt war.

Zuerst werde ich einige noch nicht beschriebene Charaktere des neutralen essigsauren Bleioxydes angeben, nachher die Erscheinungen, welche seine Zersetzung und die des dreifachbasischen essigsauren Bleioxydes darbieten, wenn sie die oben angeführten Producte erzeugen.

Krystallisation des neutralen essigsauren Bleioxydes vermittelst Alkohols.

Eine wässerige Auflösung des neutralen essigsauren Bleioxydes, bei einer Temperatur von 22° C. gesättigt, die einen Augenblick mit einem dem ihrigen gleichen Volumen Alkohol von 0,95 geschüttelt wird, trübt sich nicht, giebt aber nach Verlauf mehrerer Tage Krystalle in grossen, scharf begrenzten Prismen. Es geschieht zuweilen, dass nach Verlauf von acht und vierzig oder sogar sechs und neunzig Stunden die Krystallisation noch nicht begonnen hat. Wird alsdann geschüttelt, so erfolgt sie schnell in Gestalt eines krystallinischen Niederschlages.

Entwickelung seines Krystallwassers in der Kälte im trocknen luftleeren Raume.

Das neutrale essigsaure Bleioxyd, in den luftleeren Raum bei einer Temperatur von 20° gebracht, fing bald an zu effloresciren und verlor seine Durchsichtigkeit. Nach Verlauf von zwölf Stunden wurde es gepulvert, nachher wurde es wieder in den luftleeren Raum bei einer Temperatur von 22° gebracht.

Acht und vierzig Stunden nachher wurden drei Decigramme dem Glühen unterworfen. Das Salz kam in Fluss, fing an zu

kochen, erstarrte, verbrannte und liess einen Rückstand, der grossentheils aus Metallkügelchen bestand. Man sieht hieraus, dass es die Charaktere des wasserfreien essigsauren Bleioxydes zeigte. Nachdem die Verbrennung durch Salpetersäure vollständig gemacht worden war, wog der Rückstand 205 Milligrammen. Der Verlust hatte also 95 Milligrammen betragen, woraus sich ableiten lässt 205 : 95 = 1394,5 : 646,2.

Vier und zwanzig Stunden nachher hatte der in dem luftleeren Raume gelassene Theil noch einen geringen Verlust an Wasser erlitten, welches Spuren von Säure enthielt, und eine zweite Einäscherung zeigte, dass das Verhältniss des Oxydes zu den bei dem Verbrennen entwickelten Substanzen war = 1394,5:641,5. Nach Verlauf von acht und vierzig Stunden wurde derselbe Versuch wieder von Neuem angefangen, während die Temperatur zwischen 21° und 23° geblieben war; der Verlust, welcher ein wenig zugenommen hatte, gab das Verhältniss 1394,5 : 626. 3 Decigrammen, völlig verbrannt, hinterliessen 207 Milligrammen Bleioxyd; 207 : 93 = 1394,5 : 626. Es schien also einleuchtend, dass das Krystallwasser sich so ziemlich ganz entwickelt hatte, indem es die Zersetzung einiger Theilchen des Salzes bewirkte. Um mich davon zu überzeugen, liess ich noch zwölf Stunden das essigsaure Bleioxyd im luftleeren Raume bei der Temperatur der Luft, die damals bis auf 15° gestiegen war, nachher unternahm ich seine Elementaranalyse vermittelst Kupferoxydes und stellte einen neuen Versuch durch Einäscherung an.

Folgendes sind die Resultate dieser beiden Operationen: die Einäscherung an der Luft gab fast bis auf 0,005 dasselbe feuerbeständige Product, wie die vorhergehende.

12 Decigrammen, durch Kupferoxyd verbrannt, gaben 6,24 Kohlensäure und 201 Wasser, woraus sich folgende Zusammensetzung des Bleisalzes ergiebt:

C	1,726
H	0,223
O	1,787
Pb O	8,264
	12,000.

Vergleicht man bei diesem Resultate das Gewicht des feu-

erbeständigen Rückstandes mit dem der verflüchtigten Substanzen, so hat man 8,264 : 3,736 = 1394,5 : 630.

Man sieht daher, dass eines Theils diese Analyse um fast 0,01 mit dem Producte der Einäscherung an der Luft übereinkommt, dass ausserdem die Menge der durch den Kohlenstoff dargestellten Essigsäure blos gleich 609 auf 1394,5 Bleioxyd sein würde. Es hatte also ein Verlust von 34 auf 643, oder ungefähr 5 auf 100 stattgefunden; was sehr gut mit der Beobachtung der sauren Reaction der im luftleeren Raume verflüchtigten Producte übereinkommt; während das efflorescirte Salz eine alkalische Reaction angenommen hatte. Der geringe Ueberschuss an Wasser endlich (21 auf 630) muss von drei Ursachen abhängen, von der Bildung einer sehr geringen Menge doppeltessigsauren Bleioxydes mit 2 Atomen Wasser, ferner von dem Dasein einer geringen Menge neutralen essigsauren Bleioxydes, das noch nicht seines Wassers beraubt ist, und vielleicht auch von dem geringen Ueberschusse an Wasserstoff, den die Analyse gewöhnlich giebt.

Zweiter Versuch mit dem Effloresciren des krystallisirten neutralen essigsauren Bleioxydes in der Kälte.

Das krystallisirte neutrale essigsaure Bleioxyd, einen Monat lang im trocknen luftleeren Raume bei einer Temperatur von + 11 bis 12° gelassen, gab beim Glühen an der Luft folgende Resultate:

Gebrauchte Substanz, 1 Gr.
Erster Rückstand Pb O + Pb = 658,5
Zweiter Rückstand Pb = 0,426,

woraus man sieht, dass das Oxyd in Bezug auf die organische Substanz = 1394,5 : 636 geblieben war. Es scheint daher, dass unter diesen Umständen sich nur ein kleiner Theil der Säure entwickeln kann und dass die auf diese Weise weggenommene Menge von der Temperatur abhängt, während das ganze Krystallwasser in der Kälte durch dieses Mittel ausgetrieben wird. Das Effloresciren, welches bei 0° im luftleeren Raume 12 Stunden lang, nachher bei + 10 oder 12° 8 Tage lang vor sich ging, nahm keine wägbare Menge von Säure weg.

Krystallisation des wasserfreien neutralen essigsauren Bleioxydes.

Das wasserfreie neutrale essigsaure Bleioxyd, welches in der Kälte seine drei Atome Wasser im luftleeren Raume verloren hat, nimmt, wenn es wieder in Wasser oder verdünntem Alkohol aufgelöst wird, dieses Krystallwasser wieder an. Löst man es aber unmittelbar in wasserfreiem Alkohol auf und man erhitzt die Flüssigkeit bis zum Aufwallen, so giebt die für diese Temperatur gesättigte Auflösung nach dem Maasse der Erkaltung um so viel besser gebildete Krystalle, als man langsamer die Temperatur abnehmen liess, z. B. vermittelst eines Marienbades von + 75°.

Die Krystalle zeigen alsdann eine sehr nette Gestalt von sechseckigen Platten, von denen sich im Allgemeinen immer vier kreuzweise gruppiren und zwischen welchen sich noch andere ansetzen, deren Endwinkel im gemeinschaftlichen Mittelpuncte der vier ersten Platten ansitzen.

Man kann in der Kälte den kleinen Krystallen des neutralen essigsauren Bleioxydes mit 3 Atomen Wasser dasselbe entziehen, wenn man sie mehrere Male mit wasserfreiem Alkohol behandelt, den man abgiesst, sie nachher in kochendem wasserfreiem Alkohol auflöst und krystallisiren lässt.

Auflöslichkeit des wasserhaltigen neutralen essigsauren Bleioxydes.

10 Kubikcentimeter einer bei + 15° C. gesättigten Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, welche 12,27 Gr. wogen, wurden bis zur Trockne abgedampft. Der Rückstand, an der Luft verbrannt, gab an Blei und Oxyd 2,6 Gr., indem er an isolirtem Metalle 1,107 Gr. enthielt; was die ganze Menge des Bleioxyds auf 2,677 bringt, welche 4,56 krystallisirtem essigsaurem Bleioxyde äquivalent sind. Woraus man sieht, dass 100 Theile Wasser zu + 15° C. 59 Theile des krystallisirten neutralen essigsauren Bleioxydes auflösen, welche 34,64 Bleioxyd enthalten.

Phänomene bei der Zersetzung des neutralen essigsauren Bleioxydes durch Ammoniak.

Je nach den Mengen, der Temperatur, der Verfahrungsart, können die Resultate der Zersetzung des neutralen essig-

sauren Bleioxydes durch Ammoniak sehr verschieden sein. Wir wollen die Verfahrungsarten angeben, durch welche man vermittelst dieses Agens abgesondert das dreifachbasische Bleioxyd, das wasserhaltige Bleioxyd und das wasserfreie Bleioxyd, alle drei krystallisirt, erhält.

Giesst man tropfenweise und unter Schütteln Ammoniak in eine bei + 22° gesättigte Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd, welche durch zwei Volumen Wasser verdünnt ist, so erzeugt jedes Hinzusetzen zwei Aequivalente von essigsaurem Ammoniak und eins von dreifachbasischem essigsaurem Bleioxyd (dieses letztere, welches sich mit dem unzersetzten essigsauren Bleioxyde verbindet, bildet ein Doppelsalz, sobald das Ammoniak nicht im Ueberschusse vorhanden ist). Alles bleibt aufgelöst. Man kann selbst eine grössere Menge Ammoniak hinzusetzen als erforderlich ist, um die völlige Verwandlung in diese zwei essigsauren Salze zu bewirken, ja selbst so viel, dass die Flüssigkeit einen merklichen Ammoniakgeruch zeigt, ohne etwas zu fällen.

Jedoch zeigt sich allmählig nach Verlauf mehrerer Stunden eine sehr langsame Krystallisation in verschlossenen Gefässen und ohne Veränderung der Temperatur.

Dreifachbasisches essigsaures Bleioxyd, gebildet unter dem Einflusse des Ammoniaks und in Krystallen erhalten.

Man kann diese Reaction leicht beobachten, wenn man auf folgende Weise operirt:

Es werden 100 Volumen Wasser bis zum Aufwallen erhitzt, das man 20 Minuten anhalten lässt, um alle Gase auszutreiben. Es werden 100 Volumen von der Auflösung des bei 30° gesättigten neutralen essigsauren Bleioxydes hinzugesetzt, nachher, wenn die Flüssigkeit eine Temperatur von 80° C. erreicht hat, werden unter Umschütteln 20 Volumen flüssigen Ammoniaks hinzugefügt, die durch 100 Volumen Wasser von 70° verdünnt wurden. Lässt man es ruhig stehen, so setzt eine langsame Krystallisation an den Wänden des Gefässes sehr feine nadelförmige Prismen ab, deren Spitzen an verschiedenen Puncten einander entgegenstehen nachher andre, die sich nach den näm-

lichen Spitzen zuneigen. Man bemerkt eine zunehmende Anzahl schöner weisser atlasartiger Büschel.

Wird, bei übrigens ganz gleichen Umständen, die Menge des Wassers vermindert oder vermehrt, so kann die Krystallisation sehr aufgehalten oder beschleunigt werden. So fängt die Auflösung des neutralen essigsauren Bleioxydes, welche bei + 20° gesättigt wurde, selbst bei kalter Behandlung, wie wir eben gesagt haben, und während die äussere Luft dieselbe Temperatur hatte, nur erst nach einigen Stunden an Krystalle zugeben, deren Anzahl sich im Verlauf mehrerer Tage vermehrt.

Wird das Ammoniak in der Kälte zu der mit neutralem essigsauren Bleioxyde gesättigten Auflösung gesetzt, aber ohne Wasser dazu zu fügen, so findet in demselben Augenblicke ein reichlicher Niederschlag statt, er erscheint weiss, undurchsichtig und amorph. Jedoch erkennt man bei Untersuchung unter dem Mikroskope, dass er wirklich aus den nämlichen sehr langen und durchscheinenden prismatischen Krystallen besteht. Wird darauf ein Volumen Wasser zugesetzt, das Ganze bis zum Sieden erhitzt und nachher ruhig erkalten gelassen, so erhält man Krystalle in atlasglänzenden Büscheln, die mit blossen Augen gesehen werden können.

Zusammensetzung des krystallisirten dreifachbasischen essigsauren Bleioxydes.

Die durch diese langsamen oder schnellen Reactionen erhaltenen krystallisirten Producte wurden mit allen Vorsichtsmaassregeln gewaschen, die dazu dienen konnten, ihre Veränderung durch Kohlensäure zu vermeiden. Liess ich sie gut abtropfen und presste sie zwischen Filtrirpapier, so hielten sie kein essigsaures Ammoniak zurück, da das Kali in grossem Ueberschusse keine Spuren von dieser flüchtigen Base entwickelte.

Zwölf Stunden lang im luftleeren Raume bei einer Temperatur von 15° getrocknet, gaben sie bei der durch Salpetersäure vollendeten Einäscherung folgende Resultate:

3 Decigrammen liessen einen Rückstand, der 255 Milligrammen wog. Hieraus lässt sich ableiten 255 : 45 = 41835 : 730, so wie die theoretische Zusammensetzung = 3 Pb O, $C_8 H_6 O_3 + H_2 O$. Uebrigens konnte man, bei einer Untersuchung unter dem Mikroskope, nachdem sie acht und vierzig

Stunden im luftleeren Raume geblieben waren, kein Effloresciren bemerken. Die Prismen hatten ihre Gestalt und Durchsichtigkeit behalten.

Die Flüssigkeiten, in denen die Krystallisation dieses essigsauren Salzes stattgefunden hatte, halten eine beträchtliche Menge davon zurück, ein Theil wurde wirklich durch eine einfache Modification der auflösenden Eigenschaft vermittelst Alkohols oder Holzgeistes, der diesen Auflösungen in gleichem Volumen zugesetzt wurde, abgeschieden, und das dreifachbasische essigsaure Bleioxyd setzte sich noch in Gestalt von mehr oder weniger feinen oder mikroskopischen nadelförmigen Krystallen ab. Gehörig gereinigt und getrocknet, bot es übrigens dieselbe Zusammensetzung dar.

Nachdem es bei einer Temperatur von 10° in eine Glocke gebracht worden war, in welcher die Quecksilberprobe zwölf Stunden lang nur auf ein Millimeter stand, gab die Elementaranalyse folgende Resultate:

Gebrauchte Substanz = 1,05 Gr.

Kohlensäure	0,243
Wasser	0,093,

woraus sich ergiebt:

C	0,0672
H	0,0104
O	0,0826
	0,1602
Pb O	0,89
	1,0502.

89 : 16 = 4183 : 752. Diess giebt die Formel 3 Pb O, C_8 H_6 O_3, H_2O.

Wird von dem durch Versuch gefundenen Kohlenstoff die Menge der Essigsäure und Wasser abgezogen, wobei man von der Zusammensetzung eines Atomes eines jeden dieser zwei Körper ausgeht,

C_8	306
H_6	37
O_3	300
H_2O	112
	755,

so erhält man 306 : 755 = 0,0672 : 0,16. Diess bestätigt die

Formel des wasserhaltigen dreifachbasischen essigsauren Bleioxydes, indem es beweist, dass die verbrannten und in Gase verwandelten Producte 1 Atom Wasser + 1 Atom Säure darstellen.

Bisher ist jedoch das dreifachbasische essigsaure Bleioxyd für nicht krystallisirbar oder für krystallisirbar in undurchsichtigen Tafeln gehalten worden. Es war daher von Wichtigkeit, um meinen Beobachtungen einigen Werth zu geben, die Ursache von so bedeutenden Verschiedenheiten so wie die Mittel aufzusuchen, die neuen Krystalle wieder zu erzeugen, ohne sich zu weit von den bis jetzt eingeschlagenen Wegen zu entfernen.

Identität zwischen dem durch Ammoniak bereiteten dreifachbasischen Bleioxyd und dem direct erhaltenen.

Ich bereitete in dieser Absicht reines dreifachbasisches essigsaures Bleioxyd, indem ich einen Theil des krystallisirten neutralen essigsauren Bleioxydes mit zwei Gewichtstheilen Bleioxyd, das aus kohlensaurem Bleioxyd bereitet war, und zehn Theilen Wasser behandelte. Als die Reaction durch ein dreissig Minuten anhaltendes Aufwallen befördert worden war, wurde die Flüssigkeit filtrirt, die alsdann dem Puncte nahe gebracht war, dass sie undurchsichtige krystallinische Häutchen gab.

Beim Erkalten setzte sich nichts ab; jedoch sah man nach Verlauf von zwei Tagen einige undurchsichtige weisse Puncte, die das Aussehen von kleinen gerundeten, unregelmässigen Concretionen hatten. Einige Stückchen, unter dem Mikroskope untersucht, zeigten nadelförmige durchscheinende Prismen, welche einer der constanten Charaktere des krystallisirten dreifachbasischen essigsauren Bleioxydes sind.

Ein Theil der Flüssigkeit, in trockne, von Kohlensäure befreite Luft, und ein andrer, in den luftleeren Raum gebracht, gaben undurchsichtige Platten, ohne bestimmte Gestalt, und amorphe Concretionen; aber ungeachtet dieses Aussehens unterschied man deutlich vermittelst des Mikroskopes die durchscheinenden nadelförmigen Krystalle desselben essigsauren Bleioxydes.

Ein Zusatz von einem halben Raumtheile Alkohol oder

Holzgeist bewirkte (langsam, vornehmlich der letztere) dieselbe Krystallisation und ausserdem die Aufhäufung der feinen Prismen zu warzenförmigen seidenartigen Büscheln, welche mit dem Vergrösserungsglase oder mit blossen Augen sichtbar waren.

Mehrere Analysen dieser dem Anscheine nach verschiedenen Formen des dreifachbasischen essigsauren Bleioxydes gaben immer die durch 3 Pb O, C_8 H_6 O_3 + H_2 O dargestellte Zusammensetzung. Das Atom Wasser verdunstet im luftleeren Raume bei 100°.

Es bliebe jedoch noch die so leichte Bildung der Krystalle in schönen seidenartigen Büscheln durch Zersetzung des neutralen essigsauren Bleioxydes vermittelst des Ammoniaks zu erklären übrig. Es könnten zwei Ursachen dabei stattfinden. Einestheils könnte man eine stufenweise Reaction annehmen, die, indem sie das dreifachbasische essigsaure Bleioxyd langsam erzeugt, ihm die Eigenschaft liesse, seine Theilchen und Krystalle mit Leichtigkeit symmetrisch zu ordnen, und ich habe wirklich gesehen, dass diese Anordnung selbst in der Kälte stattfand.

Es wäre aber auch möglich, dass bei der Bildung grösserer Krystalle in der Wärme das sich zugleich bildende essigsaure Ammoniak eine die auflösende Eigenschaft des Wassers vergrössernde Wirkung ausübte.

Das essigsaure Ammoniak vermehrt wirklich die Auflöslichkeit und Stabilität des dreifachbasischen essigsauren Bleioxydes.

Ein einfacher Versuch beweist diess. Dreifachbasisches essigsaures Bleioxyd wurde in der Wärme mit Wasser behandelt, welches essigsaures Ammoniak im Verhältniss von zwei Atomen des letztern zu einem Atome des erstern enthielt, und nach dem Erkalten wurden die Büschel von strahligen Prismen erhalten. Diess ist ein neuer Beweis für die Identität des durch die zwei Mittel erhaltenen essigsauren Bleioxydes. Hierbei hat sich noch ergeben, dass das essigsaure Ammoniak nur als Auflösungsmittel wirkt, denn die gehörig gewaschenen Krystalle behielten keine merklichen Spuren davon. Dasselbe Salz vermehrt durch seine Gegenwart die Stabilität des dreifachbasischen essigsauren Bleioxydes, denn ein Ueberschuss von einem Atom Ammoniak zersetzt es nicht, während eine

halb so grosse Menge in demselben Augenblicke in der gesättigten Auflösung desselben essigsauren Bleioxydes einen reichlichen Niederschlag erzeugt, wenn es von dem essigsauren Ammoniak befreit ist.

Auflöslichkeit des dreifachbasischen essigsauren Bleioxydes in Alkohol, Holzgeist und Wasser.

Holzgeist und Alkohol lösen das reine dreifachbasische essigsaure Bleioxyd auf, und zwar in um so grösserer Menge, je mehr sie mit Wasser verdünnt sind. Man überzeugt sich davon vermittelst des Dextrins und des Ammoniaks oder durch einen Strom Kohlensäure, welche diese Auflösungen fällen.

Der Holzgeist zu 0,97, in der Wärme mit essigsaurem Salze in Berührung gebracht, löst es noch auf; denn filtrirt, nachher mit einem Volumen Wasser verdünnt, wird er durch die oben erwähnten Reagentien gefällt, die in Alkohol zu 0,96 keine merkliche Wirkung zeigten. 100 Theile reines Wasser zu 100° lösen 18 Theile des dreifachbasischen essigsauren Bleioxydes auf und nach dem Erkalten setzen sich nur langsam Spuren davon ab.

Bleioxydhydrat.

Ich habe bereits erwähnt, dass man beim Zersetzen des neutralen essigsauren Bleioxydes durch Ammoniak statt des dreifachbasischen essigsauren Bleioxydes Bleioxydhydrat in Krystallen erhalten kann. Giesst man die Auflösung des neutralen essigsauren Bleioxydes oder des dreifachbasischen essigsauren Bleioxydes in der Kälte tropfenweise in einen grossen Ueberschuss von reinem flüssigen Ammoniak, so bewirkt jeder Zusatz einen weissen, undurchsichtigen, pulverigen Niederschlag.

Unter dem Mikroskope betrachtet, besteht es ganz aus sternförmig gruppirten, durchsichtigen, farblosen, kurzen, vierseitigen Prismen, welche eine vierflächige Zuspitzung zeigen, deren Flächen unter einem rechten Winkel zusammenstossen. Ihre Länge von einer Spitze bis zur andern betrug zwischen $\frac{1}{300}$ und $\frac{1}{100}$ Millimeter. Diese Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, gewaschen, ohne Zutritt der Luft abtropfen gelassen und bei + 15° im trocknen luftleeren Raume vier und zwanzig Stunden lang getrocknet.

In einer verschlossenen Röhre geglüht, entwickelten sie Wasser ohne saure Reaction und nahmen verschiedene Farben zwischen der gelben und Orangen-Farbe des wasserfreien Bleioxydes an. Dieser Rückstand, in Essigsäure völlig löslich, enthielt folglich keine Spur weder von Kohle noch von metallischem Blei.

756 Milligrammen liessen 20 Milligrammen Wasser verdunsten, der Rückstand wog 736; nun ist aber 236 : 20 = 4183 : 113,60. Ihre Zusammensetzung entspricht also 3 Atomen Bleioxyd auf 1 Aequivalent Wasser; sie wird dargestellt durch $3\,Pb\,O\,,\,H_2\,O$ *).

Der Rückstand des Glühens, unter dem Mikroskope untersucht, zeigte dieselben Krystallformen, sie hatten aber ihre Durchsichtigkeit und die Nettigkeit ihrer Kanten verloren.

Wird dreifachbasisches essigsaures Bleioxyd auf dieselbe Weise in der Kälte durch einen grossen Ueberschuss von Ammoniak behandelt, so erhält man dasselbe Bleioxydhydrat, aber in kürzeren Sternen, indem sie meistens unter dem Mikroskope durch die Vereinigung von vier Octaëdern gebildet zu sein scheinen.

Gleichzeitige Bereitung der Krystalle des Bleioxydhydrates und des wasserfreien Bleioxydes.

Man kann gleichzeitig Krystalle des wasserfreien und des wasserhaltigen Bleioxydes erhalten, wenn man in der Kälte einen Ueberschuss von Ammoniak auf das neutrale essigsaure Bleioxyd wirken lässt.

Werden zu 100 Volumen kochendem Wasser 4 Volumen einer bei + 30° gesättigten Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd zugesetzt, nachher das Ganze mit 45 Volumen Ammoniak bei + 20° gemischt, so beginnt nach Verlauf einer halben Minute in der Flüssigkeit ein Regen von sehr dünnen glänzenden Plättchen von einem gelblichen Weiss, und bald gruppiren sich ähnliche Plättchen zu strahligen Büscheln, die einen gemeinschaftlichen Mittelpunct haben und an den

*) Die Kohlensäure der Luft muss mit grosser Sorgfalt abgehalten werden, denn schon 0,01 würde diese Verhältnisse bedeutend verändern.

Wänden des Gefässes strahliges Moirée von lebhaftem Glanze zeigen.

Zu derselben Zeit, wo diese eigenthümliche Krystallisation, auf welche wir sogleich zurückkommen werden, stattfindet, bemerkt man kleine weisse körnige Körper niederfallen, sich nachher abgesondert mit einander in Reihen vereinigen, die in geraden oder krummen Linien fortlaufen, und unter dem Mikroskope die Form kurzer rechtwinkliger Prismen, welche mit vierseitigen Pyramiden zugespitzt sind. Diese kleinen Prismen vereinigen sich oft unter rechten Winkeln.

Getrocknet und dem Glühen unterworfen, erzeugen sie dieselben Erscheinungen wie die kleinsten in der Kälte erhaltenen Krystalle, ihre Zusammensetzung wird auch genau durch die Formel $3\ Pb\ O + H_2O$ dargestellt. Das Bleioxydhydrat in weissen Krystallen hält demnach sein Atom Wasser mit mehr Kraft zurück als es bei dem neutralen essigsauren Bleioxyd in Bezug auf seine drei Atome der Fall ist.

Wasserfreies Bleioxyd in durchsichtigen Krystallen.

Die erhaltenen glänzenden Platten können durch Schlämmen von den Krystallen des Hydrates abgesondert werden, weil ihre Gestalt ihr Niedersinken verzögert. Auf einem Filter gesammelt, mit kochendem Wasser gewaschen und zwischen Filtrirpapier gepresst, nachher zwölf Stunden in dem trocknen luftleeren Raume getrocknet, behalten sie ihre gelbliche silberfarbige Nüance nebst einem geringen grünlichen Widerscheine und dem Metallglanze. Unter dem Mikroskope ist ihre Durchsichtigkeit so gross, dass man sie durch einander hindurch sehr gut unterscheidet, selbst wenn sechs auf einander liegen. Sie laufen unter spitzen Winkeln zu, die zuweilen von gekrümmten Flächen gebildet werden.

In einer Röhre erhitzt, entwickeln sie nichts, ausser zuweilen eine unbedeutende Menge eingeschlossenes Wasser, das alsdann ein starkes Decrepitiren erzeugt. Das Glühen verändert ihre Farbe in Orangegelb, das beim Erkalten etwas blass wird. Es hat sich alsdann weder Kohle, noch Gas, noch metallisches Blei erzeugt. Die Durchsichtigkeit der Krystalle ist geblieben, ebenso ihre Löslichkeit in Essigsäure und in der

Auflösung des neutralen essigsauren Bleioxydes. Durch Wasserstoff reducirt, gaben 1,4 Gr. 1004 Milligrammen Metall, was dem Verhältnisse 1395 : 1295 entspricht. Ihre Zusammensetzung ist also augenscheinlich die des wasserfreien Bleioxydes = Pb O.

Es schien mir einleuchtend, dass die Erhöhung der Temperatur die Ursache der Absonderung des Bleioxydes im wasserfreien Zustande sei, weil die Zersetzung sowohl des neutralen als des dreifachbasischen Bleioxydes in der Kälte, durch einen grossen Ueberschuss von Ammoniak, blosses Hydrat gab und man annehmen konnte, dass bei der gleichzeitigen Bereitung der beiden Oxyde die am wenigsten erhitzten Theile der Flüssigkeit das Hydrat im Augenblicke der Mischung erzeugten. Ich versuchte also wiederum das isolirte wasserfreie Bleioxyd zu erhalten, indem ich die Absonderung bei einer höhern Temperatur bewirkte. Ich wählte das dreifachbasische essigsaure Bleioxyd, weil es weniger Ammoniak erforderte.

100 Volumen der gesättigten Auflösung des dreifachbasischen essigsauren Bleioxydes wurden mit 50 Volumen Wasser gemischt und das Ganze zum Sieden gebracht. Als andrerseits 50 Volumen Wasser bis zu + 80° erhitzt, nachher mit 8 Volumen Ammoniak gemischt worden waren, so wurden diese zwei Mischungen in dem ersten Gefässe vereinigt, das in ein bis auf 100° erhitztes Wasserbad getaucht war.

Nach Verlauf einer Minute gruppirten sich einige glänzende Platten an den Wänden und auf der Oberfläche der Auflösung. Als sie sich in weniger als einer halben Stunde vergrössert hatten, bildeten sie Krystalle von gelber Farbe, die etwas dunkler war als die Farbe des vorher bei einer geringern Temperatur erhaltenen Oxydes. Sie waren zahlreich, hingen sich an die Wände in Büscheln von lebhaftem Glanze an, die aus Platten bestanden, welche mit einer ihrer Spitzen nach einem gemeinschaftlichen Mittelpuncte convergirten. Die isolirten Platten an der Oberfläche der Flüssigkeiten zeigten unter dem Mikroskope deutliche Formen von rhombischen Tafeln und es fanden sich keine Hydratkrystalle darunter. Man sieht, dass dieser schöne Versuch mit der Krystallisation des wasserfreien Bleioxydes auf nassem Wege eben so leicht in den Vorlesungen wiederholt werden kann als die Krystalli-

sation des dreifachbasischen essigsauren Bleioxydes, und auf eine deutlichere und schnellere Weise als die meisten bekannten Krystallisationen.

Der bei der Bereitung des krystallisirten wasserfreien Bleioxydes erhaltene Erfolg bewog mich, das Oxydhydrat in der Gestalt grösserer und mehr isolirter Krystalle darzustellen, in der Art, wie man sie nur in mikroskopischen Dimensionen erhält, wenn die Zersetzung eines Tropfens dreifachbasischen essigsauren Bleioxydes auf dem Objectträger in der Mitte eines zehnfachen Volumens Ammoniak, das durch zwei Volumen Wasser verdünnt war, stattfand.

Es schien mir zu diesem Zwecke angemessener, die Wirksamkeit des Agens der Zusammensetzung zu vermindern, um die Reaction langsamer zu machen und den Theilchen Zeit zu lassen, sich regelmässig zu ordnen, und in derselben Absicht alle Erschütterung zu vermeiden so wie alle schleunige Veränderung der Temperatur.

Krystallisation des wasserfreien Bleioxydes in regelmässigen Octaëdern.

Nach einigen aufs Ungewisse angestellten Versuchen, die sich alle dem Ziele näherten, gelang folgende Operation am besten.

120 Kubikcentimeter gesättigter Auflösung des dreifachbasischen essigsauren Bleioxydes wurden mit 60 Theilen Wasser gemischt, das zuvor eine halbe Stunde gekocht worden war.

Andrerseits wurden 4 Kubikcentimeter Ammoniak durch 60 Kubikcentimeter Wasser verdünnt, die gleichfalls luftfrei und bis zu + 30° erkaltet waren.

Als die zwei Flüssigkeiten eine Temperatur von + 25° hatten, wurden sie in dem ersten Gefässe vereinigt, das in einem Wasserbade von 30° stand. Sie wurden einen Augenblick geschüttelt und dann ruhig stehen gelassen.

Die Auflösung behielt ihre Durchsichtigkeit, so lange die Reaction dauerte, und letztere kündigte sich ungefähr nach Verlauf einer halben Stunde durch den Absatz einiger Rudimente von Krystallen an, die nach und nach an Zahl und Umfang zunahmen.

Zwölf Stunden später waren sie wegen ihres Refractions-

vermögens besonders merkwürdig, wodurch sie am Kerzenlicht und noch besser am Sonnenlichte die prismatischen Farben zeigten.

Acht und vierzig Stunden nachher waren alle diese Charaktere noch deutlicher.

Unter einem nur wenig vergrössernden einfachen Mikroskope untersucht, zeigten sie scharfe Kanten so wie die Formen regelmässiger, nach der Wand des Gefässes zu abgeschnittener Octaëder mit gänzlicher Ausschliessung jeder Aufhäufung zu Sternen und gerader isolirter oder zu Kreuzen verbundener Prismen.

Obgleich diese verschiedenen Gestalten augenscheinlich durch dieselben Krystalle erzeugt zu werden scheinen, so musste ich, da die im letztern Falle gebrauchte geringe Menge Ammoniak an die Bildung des dreifachbasischen essigsauren Bleioxydes denken liess (wovon einer der vorhergehenden Niederschläge, vielleicht zufällig, während dieser vielfachen Versuche die Zusammensetzung gegeben hatte), zu ihrer Analyse schreiten *).

Nach einem vierundzwanzigstündigen Verweilen in dem trocknen luftleeren Raume bei einer Temperatur von 15°, wurden sie in einer verschlossenen Röhre geglüht, es entwickelte sich Wasser, ohne saure Reaction, der während des Glühens orangegelbe Niederschlag wurde nach dem Erkalten rein gelb, er enthielt keine Spuren von metallischem Blei, sein Gewicht war um 2 Milligrammen auf 656 geringer als die der Formel 3 Pb O + H_2 O entsprechende Menge. Es scheint daher das Trocknen im luftleeren Raume bei 100° empfohlen werden zu müssen. Das Hydrat verlor dieses Mal blos 0,001, was wieder bis auf 1 Tausendel, das ohne Zweifel von Spu-

*) Die Flüssigkeit, in der das wasserhaltige Bleioxyd sich bei diesem letztern Versuche abgesetzt hatte, hielt unzersetztes dreifachbasisches essigsaures Bleioxyd aufgelöst zurück; denn ein Zusatz von zwei Volumen wasserfreien Alkohols schied es daraus in grosser Menge langsam, aber krystallisirt und mit seiner gewöhnlichen Zusammensetzung ab.

In mehreren der durch einen grossen Ueberschuss von Ammoniak aus den Auflösungen des neutralen essigsauren Bleioxydes erhaltenen Niederschläge fanden sich zugleich Krystalle des dreifachbasischen essigsauren Bleioxydes und des Bleioxydhydrats, die sich unter dem Mikroskope sehr leicht unterscheiden liessen.

ren von Kohlensäure herrührte, die Zusammensetzung des dreifachbasischen Hydrates giebt.

Neues essigsaures Bleioxyd.

Indem ich nach den vorhergehenden Angaben die Zusammensetzung mehrerer reinen und käuflichen Producte so wie die Ursache gewisser Zufälle bei der Fabrication zu bestimmen suchte, gelangte ich zu der Ueberzeugung, dass die den beiden essigsauren Bleisalzen, dem neutralen und dreifachbasischen, beigelegten Charaktere unzureichend sind, um ihre Anwesenheit und ihre Verhältnisse in den Flüssigkeiten nachzuweisen, in denen sie allein enthalten zu sein schienen. Diess brachte mich auf die Vermuthung und Entdeckung eines neuen essigsauren Salzes, welches ich nach Gefallen wieder erzeuge und das verschiedene scheinbar anomale Phänomene erklärt.

Die Zusammensetzung, die Charaktere und die Bereitung dieses Productes so wie die hauptsächlichsten Schlüsse, die sich aus seiner Bildung unter gewissen Umständen ziehen lassen, will ich in Folgendem angeben.

In seine Zusammensetzung gehen 3 Atome neutrales essigsaures Bleioxyd und ein Atom dreifachbasisches essigsaures Bleioxyd plus 2 Atome Wasser ein.

Das einfachste Verfahren zur Bereitung dieses doppelten essigsauren Bleisalzes besteht darin, dass man eine Auflösung von 3 Atomen dreifachbasischen essigsauren Bleioxyds eindampft und dann 3 Atome neutrales essigsaures Bleioxyd allmählig zugiesst.

Bei jedem Hinzusetzen von Krystallen des letztern sieht man die flockigen Anhäufungen der nadelförmigen Prismen des dreifachbasischen essigsauren Bleioxydes, welche die Flüssigkeit trübten und das Stossen derselben veranlassten, bis zu dem Augenblicke verschwinden, wo in Folge des Eindampfens eine neue Fällung des Ueberschusses von dem dreifachbasischen essigsauren Bleioxyd sich zeigt und durch dasselbe Mittel verschwindet. Wenn das Volumen der ganzen Auflösung auf den fünften Theil des ursprünglichen Volumens der Auflösung des dreifachbasischen Bleioxydes gebracht ist, so lässt man das Ganze in einem verschlossenen Gefässe stehen, worauf die nach dem Erkalten begonnene Krystallisation drei oder vier Tage

lang anhält, indem eine syrupartige Mutterlauge zurückbleibt. Die abgetropften Krystalle werden zwischen Papier ausgepresst und im luftleeren Raume vollends getrocknet.

Die völlige Austrocknung findet leicht statt, wenn die Krystalle in unfühlbares Pulver verwandelt und im luftleeren Raume bis 100° erhitzt werden.

Das essigsaure Doppelsalz, in der Wärme in wenig verdünntem Alkohol aufgelöst, krystallisirt nach dem Erkalten ebenfalls in der Gestalt sechseckiger Platten, die besser begrenzt und leichter vollkommen nett und isolirt zu erhalten sind als in Wasser. Werden sie in einer Röhre mit wasserfreiem Alkohol in Berührung gebracht und lässt man sie einige Augenblicke darin kochen, so löst sich eine beträchtliche Menge davon auf und die abgegossene kochende Flüssigkeit setzte zuweilen und in dem Maasse, als die Abkühlung erfolgte, einen weissen Niederschlag ab, der mir krystallinisch zu sein schien. Bei der Untersuchung unter dem Mikroskope fand sich, dass er aus isolirten durchsichtigen spiessigen Plättchen bestand, deren beide Winkel spitz und durch gekrümmte Flächen gebildet waren.

Um zu sehen, ob diese Form zum Theil von der Geschwindigkeit abhänge, mit der sich die Krystalle bilden, war es hinreichend, die Krystallisation sehr zu verzögern. Zu diesem Zwecke liess ich 100 Kubikcentimeter wasserfreien Alkohol mit einem Ueberschusse des essigsauren Doppelsalzes kochen, filtrirte die Flüssigkeit kochend ab und fing sie in einer Eprouvette auf, welche in 6 Decilitres zuvor bis auf 70° erhitztes Wasser getaucht war. Nach dem Filtriren wurde die Eprouvette verschlossen und ruhig stehen gelassen. Bald darauf, während das Ganze bis zur äussern Temperatur erkaltete, sah man sehr dünne, glänzende, durchscheinende Platten sich in der Auflösung fällen und an den Wänden und auf dem Boden des Gefässes gruppiren. Ihre Gestalt war sechseckig, ihre Gruppirung aber schien einige Verschiedenheit im Vergleich mit der Krystallisation im Wasser zu zeigen. Als sie gesammelt und getrocknet, gepulvert und zweimal in den trocknen luftleeren Raum bei 100° gebracht worden waren, wurden sie an der Luft geglüht und zeigten alsdann dieselben Phänomene wie das im Wasser krystallisirte essigsaure Doppelsalz. Sie liessen einen Rückstand, der 0,749 Bleioxyd entsprach.

Vier Analysen des neuen essigsauren Bleioxydes durch Verbrennung an der Luft, Absonderung des Metalles durch Essigsäure u. s. w. gaben nach sehr wenig von einander verschiedenen Resultaten das mittlere Verhältniss des Oxydes zu der verbrannten Substanz = 7491 : 2509. Zwei Elementaranalysen gaben zwischen dem Kohlenstoff und dem Wasser das Verhältniss = 17,15 : 25,25.

Beide Versuche stimmen mit der Verbindung von 1 Atom dreifachbasischen essigsauren Bleioxyds, 3 Atomen neutralen essigsauren Bleioxyds und zwei Atomen Wasser überein, in der, wie man sieht, die Base = 3 Atomen, die Säure = 2 und das Wasser = 1 ist. Diese theoretische Zusammensetzung giebt in der That zwischen dem Oxyde und der verbrennlichen Substanz das Verhältniss 74,93 : 2507 und zwischen dem Kohlenstoff und Wasser 306 : 450 oder 1715 : 2522.

Die Formel für dieses essigsaure Bleioxyd entspricht auch einem zwischen dem neutralen und dreifachbasischen mitten inne liegenden Bleisalze, und wenn man das Wasser als Base betrachtet, so würde diess ein zweifachbasisches essigsaures Bleioxyd sein, in welchem ein Atom Oxyd durch ein Atom Wasser ersetzt wäre. Daher ist die durch das vorher angeführte Verfahren erhaltene Formel: 3 Pb O, C_8 H_6 O_3 + 3 (Pb O, C_8 H_6 O_3) + 2 (H_2 O), und wenn sie auf ihren einfachsten Ausdruck gebracht wird: 3 (Pb O), H_2 O, 2 (C_8 H_6 O_3).

Unterscheidende Charaktere der drei essigsauren Bleisalze; Mittel, die Mischungen derselben unter einander und mit dem wasserhaltigen oder wasserfreien Bleioxyde zu erkennen.

Das neutrale essigsaure Bleioxyd unterscheidet sich im krystallisirten Zustande durch die gewöhnliche Form seiner vierseitigen mit zwei Flächen zugespitzten Prismen, welche sich mit blossen Augen erkennen lassen. Uebrigens entwickelt es bei einer etwas hohen Temperatur einen Theil seiner Säure, die man mittelst des Lackmuspapieres erkennt; es schmilzt zuerst in seinem Krystallwasser und kommt dann in feurigen Fluss. Die unter den angegebenen verschiedenen Umständen constanten Formen des dreifachbasischen essigsauren Bleioxydes als nadelförmige Prismen, abgesondert oder zu Büscheln verbunden,

zuweilen mit den blossen Augen erkennbar und immer mit dem Mikroskope, lassen keine Verwechselung mit den beiden andern zu. Es schmilzt nicht vor dem Verbrennen und entwickelt bei 100° keine Säure.

Jedes dieser drei essigsauren Bleioxyde zeigt in gesättigter Auflösung Eigenschaften, die nicht weniger charakteristisch sind, selbst in der Kälte.

So erzeugt das neutrale essigsaure Bleioxyd, mit einem dem seinigen gleichen Volumen Alkohol vermischt, seine eigenthümlichen Krystalle in mehr oder weniger grossen Prismen, welche zweiflächig zugespitzt sind.

Im luftleeren Raume abgedampft, bildet es dieselben Krystalle; mit Ammoniak in geringem Ueberschusse giebt es nadelförmige Krystalle des dreifachbasischen essigsauren Bleioxydes. Das dreifachbasische essigsaure Bleioxyd dagegen, zu welchem ein dem seinigen gleiches Volumen Alkohol oder Holzgeist hinzugesetzt wird, scheidet sich aus der Auflösung mit den Formen seiner Krystalle oder ihren Zusammenhäufungen in seidenartigen Büscheln. Im luftleeren Raume oder in kohlensäure-freier Luft abgedampft, giebt es scheinbar amorphe, undurchsichtige Concretionen, die unter dem Mikroskope ausschliesslich lange durchscheinende Prismen zeigen. Mit Ammoniak, in welchen Verhältnissen dieses auch immer zugesetzt wird, giebt es wasserhaltiges Bleioxyd in den angegebenen Krystallformen, die sich mit dem Mikroskope leicht erkennen lassen.

In der Wärme erhält man das wasserfreie Bleioxyd gemischt mit je nach der Temperatur wechselnden Mengen von Bleioxydhydrat.

Jede Auflösung des dreifachbasischen essigsauren Bleioxydes, welche durch einen Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak mehr oder weniger reichlich nadelförmige Krystalle von dreifachbasischem essigsaurem Bleioxyd absetzt, enthielt das intermediäre essigsaure Salz.

Eine Auflösung, welche das neutrale und das dreifachbasische essigsaure Bleioxyd fast in den Verhältnissen enthält, welche die neue Zusammensetzung ausmachen, giebt weder einen Niederschlag noch Krystalle mit einem Volumen Alko-

hol. Das intermediäre essigsaure Salz, welches man durch die Mischung der beiden andern in dem Verhältnisse von 1 Atom auf 3 erhält, wird durch Auflösung in wasserfreiem Alkohol, durch Filtriren und Krystallisation gereinigt. Es ist angemessen, einen Ueberschuss des dreifachbasischen essigsauren Bleioxyds zu gebrauchen, welcher im Alkohol unaufgelöst bleibt.

Man unterscheidet das neue essigsaure Bleioxyd von dem neutralen und dreifachbasischen durch seine eigenthümliche Krystallisation in sechseckigen, farblosen, durchscheinenden Platten, die, frei in der Auflösung stehen gelassen, worin sie sich langsam bilden, sich übereinander setzen und in strahligen Wärzchen gruppiren. Es krystallisirt sehr reichlich und erstarrt sogar beim Erkalten, während das dreifachbasische Salz kaum bei einer Verminderung der Temperatur von 100 bis auf 20° krystallisirt.

Die Auflöslichkeit des essigsauren Doppelsalzes ist in Alkohol von verschiedenen Graden, in der Kälte wie in der Wärme grösser als die jedes der beiden andern essigsauren Bleisalze in Bezug auf die Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen wasserfreien essigsauren Salzes.

Seine Reaction ist alkalisch, es ist constanter als das neutrale essigsaure Salz.

In einer gesättigten Auflösung im Wasser löst es jedes der beiden andern Salze auf, wird syrupartig und verhindert dann die Krystallisation.

Auflöslichkeit des intermediären essigsauren Salzes.

Bei einer Temperatur von + 12,75° wurde eine Auflösung des neuen essigsauren Salzes in den luftleeren Raum gebracht. Als sie mehrere Gruppen strahliger plattenförmiger Krystalle gebildet hatte, wurden 13 Kubikcentimeter der gesättigten Auflösung gemessen, welche 21 Grammen wogen. Sie wurden bis zur Trockne abgedampft, der Rückstand, an der Luft verbrannt, gab PbO + Pb = 7,915. Mit Essigsäure gewaschen, hinterliess er Pb = 5,297. Daher ist sein Aequivalent an Bleioxyd = 8,322, was 11 Theilen des krystalli-

sirten intermediären essigsauren Salzes entspricht, folglich enthielt die gesättigte Auflösung 11 Theile dieses essigsauren Salzes auf 10 Theile Wasser oder 110 auf 100.

Daher kann die Auflöslichkeit der drei essigsauren Bleisalze auf folgende Weise annähernd ausgedrückt werden:

	Wasser.	Aufgel. Salz.	Aequiv. d. Oxyd.
Dreifachbasisches essigsaures Bleioxyd	100	18	15
Neutrales essigsaures Bleioxyd	100	59	34
Intermediäres essigsaures Bleioxyd	100	110	81.

Die Zusammensetzung und die grosse Auflöslichkeit des intermediären essigsauren Bleisalzes erklären das schöne Phänomen einer reichlichen Krystallisation von neutralem essigsaurem Bleioxyd sehr gut, welche ein Tropfen Essigsäure in seiner kalten gesättigten Auflösung bewirkt. Ein gleiches Volumen von wasserfreiem Alkohol fällt seine Auflösung nicht, während es die zwei andern essigsauren Bleisalze aus ihren Auflösungen niederschlägt.

Seine Krystalle erleiden beim Erhitzen blos die feurige Schmelzung, während das krystallisirte neutrale essigsaure Bleioxyd beide Schmelzungen erleidet, das dreifachbasiche aber gar nicht schmilzt.

Im trocknen luftleeren Raume verliert es weder von seiner Säure noch von seinem Wasser, während das neutrale essigsaure Bleioxyd einen Theil derselben verliert, und verwittert.

Die Kohlensäure zersetzt sein Atom dreifachbasisches essigsaures Bleioxyd und wandelt es ganz in neutrales essigsaures Salz um.

Dagegen kann es das wasserhaltige oder wasserfreie Bleioxyd auflösen und sich völlig in dreifachbasisches essigsaures Bleioxyd umwandeln.

Zwei Tropfen Essigsäure in 10 Kubikcentimeter in der Kälte gesättigter Auflösung gebracht, fällen schnell Krystalle in langen Prismen des neutralen essigsauren Bleioxydes.

Beim Hinzusetzen von Ammoniak giebt das essigsaure Doppelsalz je nach den Verhältnissen und der Temperatur nach Belieben dreifachbasisches essigsaures Bleioxyd, wodurch es sich noch von letzterem unterscheidet, oder wasserfreies Bleioxyd, oder endlich Hydrat in Krystallen.

Die drei essigsauren Salze unterscheiden sich von den beiden Oxyden durch die Krystallform und die Unauflöslichkeit der letztern.

Schlüsse.

Aus den in dieser Abhandlung erwähnten Thatsachen und Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Das neutrale essigsaure Bleioxyd zeigt dieselbe Krystallisation, sowohl in reinem Wasser als in Wasser, welches mit einem dem seinigen gleichen Volumen Alkohol und Holzgeist verbunden ist. 100 Theile Wasser von + 12° lösen 59 Gewichtstheile davon auf.

Die Krystalle dieses essigsauren Bleisalzes verlieren im trocknen luftleeren Raume ihre 3 Atome Krystallwasser.

Das neutrale essigsaure Bleioxyd, welches auf diese Weise wasserfrei geworden ist, löst sich in der Wärme in absolutem Alkohol auf, aus welchem es sich beim Erkalten in Krystallen abscheidet.

Der wasserfreie Alkohol entzieht dem neutralen essigsauren Bleioxyde, welches 3 Atome Wasser enthält, dasselbe und lässt es gleichfalls in sechseckigen Platten krystallisiren.

Das wasserfreie essigsaure Bleioxyd, durch diese beiden Mittel erhalten, nimmt bei der Auflösung in Wasser sein Krystallwasser wieder an.

Dasselbe essigsaure Bleisalz, in der Kälte durch Ammoniak in geringem Ueberschusse zersetzt, wandelt sich in dreifachbasisches essigsaures Bleioxyd und in essigsaures Ammoniak um.

Die Anwesenheit des essigsauren Ammoniaks erhöht die Stabilität des dreifachbasischen essigsauren Bleioxydes.

Der Ueberschuss von Ammoniak kann dieser Kraft das Gleichgewicht halten, oder sie überwinden, je nach seiner Menge.

Im ersten Falle kann die Auflösung dazu dienen, das Bleioxyd mit gewissen organischen Stoffen, die eine geringe Verwandtschaft besitzen, bis zur Sättigung zu verbinden.

Im letztern Falle scheidet es sich von dem Bleioxydhydrat in Form von Octaëdern oder kurzen Prismen ab, welche

mit vierseitigen Pyramiden zugespitzt sind, beide isolirt oder zu Kreuzen vereinigt.

Das krystallisirte dreifachbasische essigsaure Bleioxyd, es mag durch Ammoniak oder durch Bleioxyd oder durch Concentration, Erkaltung oder Fällung, vermittelst Alkohols oder Holzgeistes erhalten worden sein, zeigt dieselbe Krystallform in langen nadelförmigen Prismen, die entweder schon mit blossen Augen oder doch mit dem Mikroskope sichtbar sind.

Das dreifachbasische essigsaure Bleioxyd löst sich in Wasser von 100° auf nach dem Verhältnisse von 18 zu 100 und krystallisirt in nicht sehr beträchtlichen Mengen nach dem Erkalten. Es ist löslich in Alkohol und Holzgeist, wenn beide verdünnt sind. Der Holzgeist von 0,96 löst es noch auf, hingegen löst es der Alkohol von demselben Grade nicht mehr merklich auf. Völlig unlöslich ist es in reinem wasserfreiem Alkohol. Diess gestattet, es aus seinen Mischungen mit dem intermediären essigsauren Salze abzuscheiden.

Die Zusammensetzung des wasserhaltigen Bleioxydes wird durch $3PbO, H_2O$ dargestellt.

Seine reinen, durchscheinenden, farblosen octaëdrischen Krystalle haben ein bedeutendes Brechungsvermögen.

Wenn man keinen zu grossen Ueberschuss von Ammoniak gebraucht hat, so bleibt in der Flüssigkeit, aus der man dieses Bleioxyd abgeschieden hat, dreifachbasisches essigsaures Bleioxyd, das sich direct oder durch Alkohol abscheiden lässt.

Je nach den Mengen und der Temperatur kann man das wasserhaltige und das wasserfreie Bleioxyd zugleich oder abgesondert erhalten, wenn man das neutrale oder das dreifachbasische essigsaure Bleioxyd durch Ammoniak zersetzt.

Das wasserfreie Bleioxyd zeigte sich in der Flüssigkeit in rhombischen, durchscheinenden Platten, die sich mit einem ihrer spitzen Winkel um einen gemeinschaftlichen Mittelpunct gruppiren, indem sie grünliche oder orangegelbe glänzende Büschel bilden.

Ein neues essigsaures Bleisalz, das regelmässig in sechseckigen Platten krystallisirbar ist, welche sich als glänzende und atlasartige Büschel gruppiren, entsteht aus der Verbindung eines Atomes dreifachbasischen essigsauren Bleioxydes

mit drei Atomen neutralen essigsauren Bleies. Es lässt sich darstellen durch $3PbO$, H_2O, $2C_8H_6O_3$.

Dieses intermediäre essigsaure Bleioxyd unterscheidet sich von den beiden andern und von dem wasserfreien neutralen durch mehrere Reactionen und besonders durch seine augenblickliche Umwandlung in eines der beiden andern, je nachdem man eine Base oder eine Säure hinzusetzt. Es löst sich in wasserfreiem Alkohol auf, ohne sein Atom Wasser zu verlieren. Es erklärt gewisse von allen Chemikern beobachtete Anomalien und merkwürdige Umstände bei der Krystallisation des wasserhaltigen neutralen essigsauren Bleioxydes.

Jede der neuen in dieser Abhandlung beschriebenen Krystallisationen kann in weniger als einer Stunde hervorgebracht werden.

Folgende Tabelle zeigt die einfachen Verhältnisse, welche zwischen den wasserfreien und wasserhaltigen so eben beschriebenen Zusammensetzungen bestehen.

Verhältnisse zwischen den Atomen der in dieser Abhandlung beschriebenen krystallisirten Producte.

	Der Base zur Säure.	Des Oxydes zur Säure.
Wasserfreies Bleioxyd	1	1
Wasserhaltiges Bleioxyd	3 : 1	3 : 1
Wasserfreies neutrales essigsaures Bleioxyd	1 : 1	1 : 1
Wasserhaltiges neutrales essigsaures Bleioxyd	4 : 1	1 : 1
Intermediäres essigsaures Bleioxyd	4 : 2	3 : 2
Dreifachbasisches essigsaures Bleioxyd	4 : 1	3 : 1.

LXXIX.

Notiz über Aetherbildung.

Von

Richard Felix Marchand.

Im vorigen Hefte dieses Journals p. 432 wurde die interessante Bemerkung des Hrn. Masson mitgetheilt, aus welcher erhellte, dass das Zinkchlorid das Vermögen besitze, den Alkohol in Aether umzuwandeln. Ich führte zugleich an, dass ich mich von der Richtigkeit dieser Thatsache durch eigene Versuche vollkommen überzeugt habe. Ich habe seitdem gefunden, dass auch das Zinnchlorür dieselbe Fähigkeit besitzt. Mit diesem Körper Aether darzustellen, ist indessen mit der grössten Schwierigkeit verbunden; die Masse steigt in dem Kolben so ausserordentlich, dass man mit der höchsten Vorsicht arbeiten muss, um das Uebersteigen zu verhüten, auch wenn man ein sehr geräumiges Gefäss angewendet hat. Ich habe mich in beiden Fällen überzeugt, dass man nicht Chlorwasserstoffäther erhält, wie bekanntlich durch Einwirkung mehrerer anderer Chlormetalle auf den Alkohol, z. B. des Eisenchlorids, Zinnchlorids u. a. m.

Ich habe noch ein anderes Mittel aufgefunden, Aether darzustellen, und zwar in dem Fluorkiesel. Ohne Zweifel ist seit Defosse's Entdeckung der Aetherbildung durch das Fluorbor auch die durch Fluorkiesel schon von mehreren Chemikern versucht worden; dass diess mit günstigem Erfolg geschehen sei, ist nirgends erwähnt worden; im Gegentheil bemerkten Berzelius, Liebig und Wöhler*) entschieden keine Aetherbildung. Diess liegt indessen nur daran, dass die erwähnten Chemiker die Einwirkung des Gases nicht so lange andauern liessen, als nöthig ist, um die Reaction hervorzubringen. In der That bedurfte ich 16 Stunden Zeit, während welcher ununterbrochen Fluorkieselgas durch den Alkohol geleitet wurde, um aus sechs Unzen desselben Aether zu gewinnen. Der Gasentwickelungskolben musste dabei siebenmal gewechselt werden, indem er sonst durchlöchert wurde, ungeachtet ich auf den Boden desselben eine Lage fein gestossenes Glaspulver gestreut hatte. Als die Flüssigkeit sehr gesättigt mit dem un-

*) Poggd. Ann. XXIV. p. 171.

zersetzten Gase war, begann sie sehr stark zu rauchen, verdickte sich durch Abscheidung von Kieselsäure und gab bei der Destillation ganz unverkennlichen, durch Wasser abscheidbaren Aether. Weitere Kunstgriffe, um diess Resultat zu erlangen, sind durchaus nicht nöthig, nur eine grosse Geduld.

Man sieht, dass sich diese eben genannten Reactionen ganz genau an einander anreihen. Wir haben daher zwei Classen von Körpern, welche das Vermögen besitzen, Aether zu bilden. Zu den ersten gehört die Schwefelsäure, die Phosphorsäure, die Arseniksäure; ihre Fähigkeit, den Alkohol in Aether umzuwandeln, beruht auf der Eigenschaft, eine zusammengesetzte Aethersäure zu bilden. Zu der zweiten Reihe gehört das Fluorbor, das Fluorsilicium, das Zinkchlorid und das Zinnchlorür. Ich zweifle keinen Augenblick, dass eine Zeit kommen wird, in der wir beide Reihen von Körpern um vieles vermehrt sehen werden. Die Einwirkung der Körper der zweiten Classe beschränkt sich lediglich auf eine Wasserzersetzung.

Ich enthalte mich in diesem Augenblike, Schlüsse aus den erwähnten Thatsachen zu ziehen und Betrachtungen hier mitzutheilen, welche sich mir bei der Bearbeitung der Lehre von der Einwirkung der Säuren auf den Alkohol und ähnliche Processe aufgedrängt haben. Ich will noch versuchen, meine Erfahrungen über diesen Gegenstand weiter auszudehnen und meine Ansichten fester zu begründen, ehe ich es wage, sie der Oeffentlichkeit zu übergeben; doch glaubte ich, diese interessante Thatsache nicht länger verschweigen zu dürfen.

LXXX.

Ueber die Zusammensetzung des Salicins und einiger Verbindungen desselben.

Von

Rafael Piria.

(Compt. rendus. T. VI. 338.)

Herr Piria hat ausser der Analyse des Salicins auch die seiner Verbindung mit dem Bleioxyd unternommen, die Einwirkung des Chlors und Broms auf diesen Körper untersucht und die daraus hervorgehenden Producte analysirt. Zu gleicher Zeit

hat er die zuckerige und die harzige Substanz der Untersuchung und Zerlegung unterworfen, welche durch den Einfluss schwacher Säuren auf das Salicin gebildet werden.

Folgendes sind die Formeln, welche er für diese verschiedenen Substanzen aufgefunden hat:

$C_{42}\ H_{24}\ O_9$*)	wasserfreies Salicin,
$C_{42}\ H_{24}\ O_9 + 2\ H_2\ O$	Salicinhydrat,
$C_{42}\ H_{24}\ O_9 + 3\ Pb\ O$	Bleisalicinat,
$C_{42}\ H_{24}\ C_4\ O_{11}$	Product des Chlors,
$C_{44}\ H_{21}\ Br_3\ O_9$	Product des Broms.

Für die beiden durch Säuren entstehenden Körper hat H. Piria noch keine Formeln aufgestellt; er fand ihre Zusammensetzung:

Harzige Materie.

Kohle	72,95
Wasserstoff	5,75
Sauerstoff	21,30
	100,00.

Zuckerige Materie.

Kohle	49,17
Wasserstoff	4,85
Sauerstoff	45,98
	100,00.

*) Diese Analyse weicht so ausserordentlich von den Resultaten ab, welche vor einigen Jahren durch H. J. Gay-Lussac erhalten wurden (Ann. de Chim. et de Phys., T. XLVIII. p. 111), dass man nicht begreift, woher eine solche Differenz rühren kann. Dieser Chemiker erhielt nämlich $C_4\ H_5\ O_2$ (nach französischen Atomgewichten). Wenn wir diese Zusammensetzung mit der von H. Piria gefundenen vergleichen (nämlich des Hydrats), so stossen wir auf einen ausserordentlichen Ueberschuss von Kohlenstoff; es soll nach diesem nämlich: $C_{42}\ H_{28}\ O_{10}$ enthalten; also noch einmal so viel Kohlenstoff ungefähr, als H. Gay-Lussac gefunden hat. Herr Piria hat vermuthlich das Atomgewicht des Kohlenstoffs halb so gross angenommen als die französischen Chemiker pflegen, obgleich davon nichts erwähnt ist; doch ist auch dann selbst eine nicht unbedeutende Differenz vorhanden. Ich habe mir eine Partie Salicin bereitet, welche ich dazu anwenden werde, diese Angaben näher zu prüfen.

R. F. Md.

LXXXI.

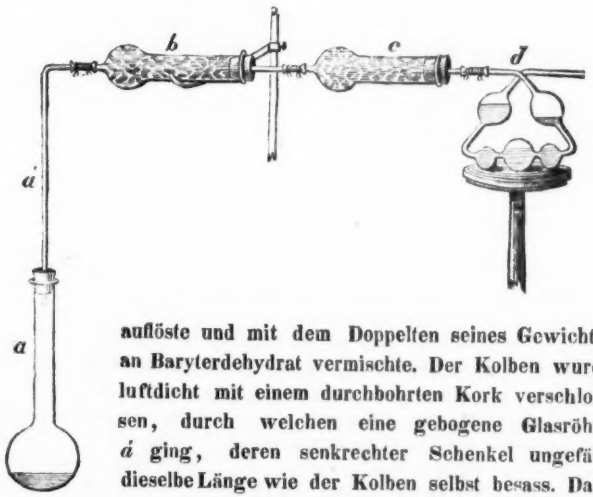
Ueber die quantitative Bestimmung des Ammoniaks.

Von

Richard Felix Marchand.

Unter den mannigfachen Methoden, die Menge des Ammoniaks in seinen Verbindungen zu bestimmen, lässt sich nicht eine und dieselbe für alle Fälle anwenden; ihre passende Wahl hängt von der Geschicklichkeit des Analytikers ab. Ich kam bei einer gewissen Gelegenheit in den Fall, eine andere als die bisher angewandten Verfahrungsweisen anwenden zu müssen und versuchte daher, die von H. Rose vorgeschlagene mittelst Absorption durch Chlorcalcium hinsichtlich ihrer Genauigkeit zu prüfen*).

Ich wandte zu den Versuchen Salmiak an, welchen ich in einem sehr kleinen Glaskolben *a* in höchst wenig Wasser



auflöste und mit dem Doppelten seines Gewichtes an Baryterdehydrat vermischte. Der Kolben wurde luftdicht mit einem durchbohrten Kork verschlossen, durch welchen eine gebogene Glasröhre *á* ging, deren senkrechter Schenkel ungefähr dieselbe Länge wie der Kolben selbst besass. Daran war eine Röhre *b*, mit Kalihydratstücken gefüllt, durch eine Caoutschuckröhre befestigt, an welche wiederum eine gewogene Chlorcalciumröhre *c*, mittelst Caoutschuck-Verbindung angebracht war.

*) Analyt. Chemie. Bd. 2. p. 683. Aufl. 4.

Beim Erhitzen des Kolbens entwickelte sich Ammoniak, welches mit den Wasserdämpfen, die durch das Aetzkali vollständig absorbirt wurden, übergeführt wurde. Indess zeigte ein vor die Oeffnung der Röhre *c* gehaltenes, mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtetes Stäbchen sehr bald ein Entweichen von Ammoniak an, welches sich auch nicht lange darnach durch den Geruch zu erkennen gab. Die Röhre *c* wurde daher mit einem Liebig'schen Kaliapparat vertauscht, welcher mit einer nicht sehr concentrirten Auflösung von Chlorcalcium gefüllt wurde.

Jetzt konnte keine Spur von entweichendem Ammoniak bemerkt werden; so wie indessen die Entwickelung desselben so weit vorgeschritten war, dass es den ganzen Apparat erfüllte und keine atmosphärische Luft sich in demselben befand, stieg die Chlorcalciumlösung in den Apparat zurück, indem sie das denselben erfüllende Ammoniak mit Heftigkeit absorbirte, so dass die Analyse verdorben wurde. Ich brachte daher zwischen den eben genannten Apparat *d* und der Kaliröhre *b* eine Röhre mit trocknem Chlorcalcium *c* und stellte den Versuch in derselben Art an. Der Apparat leistete jetzt vortreffliche Dienste und die Zerlegung ging so regelmässig, die Ammoniakabsorption so vollständig vor sich, dass durchaus nichts zu wünschen übrig blieb.

Hat die Gasentwickelung aufgehört und ist alles Wasser aus dem Kolben in die Kaliröhre übergetrieben, so glüht man den Kolben gelind, um alles Ammoniaksalz zu zersetzen, schiebt sodann die Glasröhre *a* bis fast auf den Boden des Kolbens, was sehr leicht geht, wenn man sie mit ein wenig Talg bestreicht, lüftet den Kork bei *a* und saugt nun langsam mehrere Minuten lang bei *d* Luft durch den ganzen Apparat. Auf diese Weise entfernt man fast alles Ammoniak aus dem Apparat; was darin zurückbleibt, ist eine so unbedeutende Menge, dass sie sich der Beobachtung entzieht. — Man hat sich namentlich vor dem Uebersteigen der Masse im Kolben zu hüten, jedoch gelangt man leicht dahin, diesem Unfall zu entgehen. Sollte indess dennoch etwas in die Kaliröhre getreten sein, so erwärmt man die Kugel ein wenig, wodurch das unzersetzte Salz hier zerlegt wird, so dass man vielleicht den Fehler redressiren kann. Man thut wohl, noch den Apparat *d*

klein zu wählen, indem seine Gewichtszunahme nur unbedeutend ist und daher auf minder empfindlichen Wagen besser bemerkt werden kann.

Ich will dieser Methode durchaus keinen entschiedenen Vorzug vor den älteren bekannten zuschreiben, indessen findet man sie vielleicht in gewissen Fällen bequemer, und ausserdem ist sie sehr leicht auszuführen, abgesehen davon, dass sie ungemein expeditiv ist. In einer halben Stunde ist der Versuch mit allen Wägungen vollendet. — Auch zur Bestimmung des Wassergehalts und des Ammoniakgehalts auf ein Mal lässt sich dieses Verfahren anwenden.

Ich machte folgende Probeversuche:

0,2635 Grm. Salmiak bewirkten eine Gewichtszunahme

von *c* um 0,0833 } Ammoniak
von *d* um 0,0020 }

0,0853;

hätte geben müssen 0,0843.

0,392 Grm. Salmiak bewirkten eine Gewichtszunahme

von *c* um 0,1220 } Ammoniak
von *d* um 0,0025 }

0,1245;

hätte geben müssen 0,1255.

0,930 Grm. salpetersaures Ammoniak bewirkte eine Gewichtszunahme von *b* um 0,104 Wasser

von *c* um 0,194 } Ammoniak
von *d* um 0,002 }

0,196;

hätte geben müssen 0,1055 Wasser und 0,1976 Ammoniak.

Ausserdem habe ich die von Anthon angegebene Methode*) mittelst Schwefelsäure und Weingeist geprüft und sie ebenfalls recht genau gefunden.

*) S. dies. Journal Bd. X. p. 356.

LXXXII.

Ueber die Untersuchung des Schiesspulvers.

Von

Richard Felix Marchand.

Vor einiger Zeit erhielt ich englisches Schiesspulver, behufs einer quantitativen Analyse, und zugleich den Auftrag, ein Verfahren anzugeben, welches eine solche Analyse auch durch Ungeübtere ausführbar mache. Hr. Marx hat vor nicht langer Zeit eine Methode angegeben *), welche diesen Zweck erfüllt. Man wird sich erinnern, dass er, um den Schwefel auszuscheiden (die einzige Schwierigkeit bei dieser Sache), Kalilauge anwandte und dadurch hinreichend genaue Resultate erhielt. Ich habe diesen Weg Anfangs ebenfalls eingeschlagen und ihn vollkommen bewährt gefunden, indessen muss man die Auskochung des Pulvers mit der Lauge oft wiederholen, ehe die zurückbleibende Kohle keinen Schwefel mehr enthält.

Ich verfuhr daher folgendermaassen: 2 Grm. des fein geriebenen Pulvers wurden im Wasserbade bei 100° C. getrocknet; sie verloren 0,0035 Grm. Das getrocknete Pulver wurde mit destillirtem Wasser ausgekocht, der Rückstand filtrirt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Der Rückstand betrug 0,412 Grm. Diese wurden mit 6 Grm. Schwefelkohlenstoff gekocht, filtrirt und mit absolutem kochendem Alkohol ausgewaschen; der Rückstand abermals filtrirt und bei 100° getrocknet. Er betrug 0,2495 Grm. In einer Glasröhre erhitzt, konnte nicht der geringste Rückstand von Schwefel in der Kohle entdeckt werden. Das Pulver bestand also aus:

0,2495 Grm. Kohle,
0,1625 Grm. Schwefel,
1,5845 Grm. Salpeter,
0,0035 Grm. hygroskopischer Feuchtigkeit,

2,0000,

oder, nach Abzug des zufällig beigemengten Wassers, in 100 Theilen aus:

Salpeter	79,37
Kohle	12,50
Schwefel	8,13
	100,00.

*) S. dies. Journal Bd. X. p. 56.

Diese Methode ist so einfach und leicht ausführbar und bei dem jetzt so niedrigen Preise des Schwefelkohlenstoffs so wenig kostspielig, dass sie in der That empfohlen werden kann. — Leider konnte ich den Pulversatz nicht erfahren, doch ähnelt die Zusammensetzung sehr der des sogenannten *Dartford-powder*; dieses enthält nämlich:

Salpeter	79,70
Kohle	12,48
Schwefel	7,82
	100,00.

LXXXIII.

Ueber die Bestimmung des Wasserstoffs bei der Analyse organischer Körper.

Von

H. Hess.

(Bullet. scient. de Petersbourg, T. III. p. 269.)

In dem dritten Hefte des Handwörterbuchs für Chemie von Liebig und Poggendorf p. 378 und 392 giebt Herr Prof. Liebig als eine Thatsache an, dass für den Wasserstoff eine jede Analyse einen Ueberschuss gebe, welcher bis zu 0,2 Procent (0,02) der angewandten Substanz steigen könne. Er glaubt diesen Ueberschuss, unabhängig von der Art, wie die Chlorcalciumröhre mit der Verbrennungsröhre verbunden ist, dem Chlorcalcium zuschreiben zu müssen, welches eine alkalische Reaction besitze und Kohlensäure absorbire. Herr Liebig schliesst daraus, dass jede Analyse, welche den durch die Formel erforderten Wasserstoffgehalt mit Genauigkeit angiebt, dadurch selbst verdächtig werde.

Diese Ansicht, welche eine genaue Arbeit verdächtig macht und ihr eine minder genaue vorzieht, ist von zu grossem Gewicht, als dass es nicht wünschenswerth erscheinen sollte, sie durch directe Versuche entweder zu bestätigen, oder auf demselben Wege zu widerlegen.

Ich glaube, es giebt wenig Personen, welche sich mit organischen Analysen beschäftigt haben, die nicht eine alkalische

Reaction des Chlorcalciums wahrgenommen und im ersten Augenblick geglaubt hätten, dadurch in einen Fehler zu verfallen.

Um diese Thatsache zu prüfen, füllte ich ein Gasometer mit Kohlensäure und verband es mit einer Röhre, um das Gas zu trocknen; an dieser wurde eine Chlorcalciumröhre befestigt, welcher der Kaliapparat folgte; das Ganze war so eingerichtet, als ob man eine organische Analyse machen wollte, nur mit dem Unterschiede, dass hier die Verbrennungsröhre durch das Gasometer, welches trockne Kohlensäure lieferte, vertreten wurde. Die Chlorcalciumröhre hatte zwei Kugeln, von denen die eine, dem Gasometer nähere, leer war. Es wurde ungefähr 0,5 Grm. Wasser in dieselbe gebracht und die Röhren mit dem Wasser gewogen. Während der Kohlensäurestrom durch den Apparat ging, so langsam als es bei der Analyse stattfindet, wurde das Wasser mit Hülfe einer kleinen Weingeistlampe in Dampf verwandelt und durch den Gasstrom über das Chlorcalcium geführt; dieses befand sich daher durchaus in demselben Falle wie bei der organischen Analyse.

Nachdem 2000 CC. Kohlensäure durch den Apparat gegangen waren, wurde der Versuch beendigt. Die Kohlensäure, welche sich in der Chlorcalciumröhre befand, wurde durch Ansaugen entfernt und die Röhre gewogen. Sie hatte ihr Gewicht nicht verändert. Mein Chlorcalcium äusserte wie gewöhnlich eine alkalische Reaction.

Man erlaube mir, zu bemerken, dass ich mich bei dieser Gelegenheit einer ausgezeichneten Wage, welche unser geschickter Mechanikus Hr. Girgensohn verfertigt hat, bediente. Dieselbe giebt bei einer Belastung von 50 Grammen vollkommen $\frac{1}{3}$ Milligramm an und vereinigt damit die wesentliche Eigenschaft, bei allen Wiederholungen für dieselbe Belastung dasselbe Resultat zu geben.

Der angeführte Versuch kann daher keinen Fehler enthalten, welcher $\frac{1}{4}$ Milligramm überschritte, und diess bei einer Kohlensäuremenge, welche der von zweien Analysen gleichkam. — Der Ueberschuss des Wasserstoffes, welchen die meisten Analysen angeben, kann daher nothwendigerweise nicht durch eine Absorption von Kohlensäure durch das Chlorcalcium herbeigeführt werden.

Aber unabhängig hiervon giebt es noch zwei Fehlerquellen; die eine hängt von der hygroskopischen Beschaffenheit des Kupferoxydes ab. Hr. Liebig glaubt, dass dieser Umstand durch gewisse Proceduren umgangen werden könne. Ich halte ihn für unvermeidlich. Eine andere Ursache liegt in der Verbindungsweise der Verbrennungsröhre und der Chlorcalciumröhre mittelst eines Korkes. — Viele äusserst geschickte Chemiker halten diess Verfahren für ungenau; es ist indessen so bequem, dass, einmal es angewendet, ich nur mit grosser Ueberwindung es verlassen würde. Hr. Liebig behauptet, dass ein Kork, in heissem Sande wohl getrocknet, während der Analyse keine Feuchtigkeit mehr abgiebt. — Aber stellen wir uns einen Kork vor, der sorgfältig ausgetrocknet ist, einem Gasstrome und Wasserdämpfen ausgesetzt, so ist es nicht nur nöthig, dass derselbe eine gewisse Temperatur nicht überschreite, damit er kein Waser mehr abgebe, sondern er darf auch nicht unter derselben zurückbleiben, um kein Wasser aufzunehmen. In allem diesen liegt etwas Unbestimmtes, und obgleich ich überzeugt bin, dass man auf diese Weise ein genaues Resultat erhalten kann, so ist diess doch nur eine individuelle Ueberzeugung, welche, wenn sie auch die ganze Welt theilte, deshalb nicht besser würde begründet sein, so lange man nicht dahin kommen wird, durch klare Principien zu beweisen, dass die Genauigkeit dieser Verfahrungsweise eine nothwendige Folge der sie begleitenden Umstände ist.

Ich wog einen Kork vor der Analyse:

Vorher	0,645
Nachher	0,638
Unterschied	0,007.

Diese 7 Milligramme machten in diesem Falle 0,25 % Wasserstoff aus.

Derselbe Kork, bei einer zweiten Analyse angewandt, wog 0,64.

Man sieht, dass ein Kork, bis zu einem gewissen Grade ausgetrocknet, eine hinreichend genaue Angabe gestattet oder das Resultat der Analyse nicht stört.

Ich glaube, man vermeidet einen grossen Theil von Unbequemlichkeiten, welche die Anwendung des Korkes darbietet, wenn man ihn als einen integrirenden Theil der Chlorcalcium-

röhre betrachtet und vor und nach der Analyse die Röhre mit dem Kork verbunden wiegt. In der That ist es dann ganz gleichgültig, ob der Kork Wasser abgiebt oder nicht, indem sich dasselbe in der Röhre wieder findet. Es ist jetzt weiter nichts zu beachten als die Anwendung eines trocknen Korkes, im gewöhnlichen Sinne, und während des Versuches eine Temperatur, welche nicht im Stande ist, den Kork zu verkohlen. Diese Grenze ist so weit, dass es schwer ist, sie zu überschreiten.

Ich hoffe bestimmt, hiermit bewiesen zu haben, dass es keine constante Fehlerquelle bei den Analysen giebt, insofern sie sorgfältig ausgeführt werden.

LXXXIV.

Bemerkungen über die organische Analyse.

Von

Dr. R. F. Marchand.

In diesem Augenblicke ist es von der höchsten Wichtigkeit, eine Methode zu besitzen, welche uns das Verhältniss, in dem die Elemente in den organischen Körpern verbunden sind, mit der grössten Sicherheit angiebt. Die Schwierigkeiten, welche sich dabei uns entgegenstellen, sind allgemein bekannt, und es haben die ingenieusesten Chemiker sich lebhaft damit beschäftigt, sie uns überwinden zu lehren. Die Bestimmung des Kohlenstoffes ist mit der grössten Genauigkeit ausführbar. Die Versuche von Hess so wie die im vorigen Hefte dieses Journales mitgetheilten Versuche des Herausgebers beweisen, dass das Chlorcalcium keine Fehlerquelle darin veranlasst. Die beiden andern Fehlerquellen liegen in der hygroskopischen Beschaffenheit des Kupferoxydes und in dem Korke. Herr Hess glaubt, die erste dieser beiden sei unvermeidlich; ich glaubte es auch, und mit der möglichsten Sorgfalt ist es kaum zu vermeiden, dass das Kupferoxyd Wasser anzieht, nämlich wenn man nach der Liebig'schen Methode verfährt. Es ist jedoch unnütz, darüber zu sprechen, da wir in dem chromsauren Bleioxyde ein vorzügliches Surrogat für das Kup-

feroxyd besitzen, welches ausser der höchst geringen Hygroskopie mehrere andere Vorzüge vor dem Kupferoxyd hat. Es bleibt also nur noch die Schwierigkeit mit dem Korke, den Liebig nicht mit Unrecht den „berüchtigten" nennt. Mitscherlich, welcher auf diesen Uebelstand zuerst aufmerksam wurde, begnügt sich nicht damit, diese Fehlerquelle so klein als möglich zu machen, er suchte sie gänzlich zu umgehen und construirte seinen Verbrennungsapparat wie er in dem Lehrbuche dieses Gelehrten abgebildet ist, welcher in der That das Vollkommenste leistet, was man irgend erwarten kann. Wenn man gegen die Mischungsmethode Mitscherlich's in einigen Fällen etwas eingewandt hat, so ist diess wohl nicht mit Unrecht geschehen, doch hing dieselbe nothwendig mit der sorgfältigen Trocknung des Kupferoxydes zusammen. Jetzt kann man sie verlassen, da man des Kupferoxydes nicht mehr bedarf.

Ich habe, nicht etwa um festzustellen, welche von beiden Methoden den Vorzug verdiene, die Mitscherlich'sche oder die Liebig'sche, vergleichende Versuche zwischen beiden angestellt, und diess geschah nur, um zu wissen, welcher ich mich selbst künftig zu bedienen hätte. Da es die Gelegenheit erlaubt, will ich meine Erfahrungen hier mittheilen. Zwar muss ich bemerken, dass ich allerdings auf den Kork besondere Rücksicht genommen hatte. Ich wog ihn zwar nicht stets mit der Chlorcalciumröhre, wie Hess, denn ich glaube, dass diess Veranlassung zu einem Beobachtungsfehler werden kann. Erleidet nämlich der Kork einen Gewichtsverlust, indem er bei der Analyse einer höheren Temperatur ausgesetzt wird als der, bei welcher er getrocknet wurde, so entweicht vielleicht ein Theil des Wassers aus demselben durch die Chlorcalciumröhre, ein anderer und ohne Zweifel grösserer Theil indessen wird aus dem freien Theile des Korkes, welcher aus der Verbrennungsröhre herausragt, entweichen, wodurch dann offenbar ein grösserer Fehler entstehen würde, wenn man diesen Verlust mit auf das Chlorcalciumrohr übertrüge, als wenn man ihn gar nicht berücksichtigt. In der That wiege ich den Kork nach der Analyse für sich allein; zeigt er einen Gewichtsverlust, so wird derselbe vernachlässigt, zeigt derselbe eine Gewichtszunahme, so wird diese dem Gewichte des Chlorcalciumrohrs zugerechnet. —

Man hat endlich noch geglaubt, dass das Gewicht des Kaliapparats verringert würde, indem die trockene hindurchstreichende Luft etwas Wassergas entführte. Ich habe deshalb Anfangs eine gewogene Chlorcalciumröhre vorgelegt, aber fast nie eine Gewichtsveränderung daran wahrgenommen. Professor Magnus hat bei einer andern Gelegenheit diese Sache näher untersucht und nachgewiesen, dass diese Vorsichtsmaassregel wenigstens bei den Analysen unnütz sei. —

Ich wählte zu meinen Versuchen theils Körper, deren Zusammensetzung schon bekannt war, theils solche, von denen ich dieselbe mit desto grösserer Genauigkeit zu finden hoffte, indem ich beide Resultate mit einander verglich.

1) Aetherschwefelsaures Kupferoxyd:

Lieb. Meth. 1,253 Grm. gaben 0,5255 $\dot{H}$, 0,575 $\ddot{C}$ = 4,66 p.C. H, 12,69 p.C. C.

Mitsch. Meth. 2,001 Grm. gaben 0,843 $\dot{H}$, 0,921 $\ddot{C}$ = 4,68 p.C. H, 12,73 p.C. C.

Theorie 12,655 C, 4,650 H.

2) Aetherschwefelsaures Kali.

Lieb. Meth. 2,6685 Grm. gaben 1,402 $\ddot{C}$, 0,746 $\dot{H}$ = 14,429 p.C. C, 3,106 p.C. H.

Mitsch. Meth. 2,50 Grm. gaben 1,338 $\ddot{C}$, 0,6752 $\dot{H}$ = 14,792 p.C. C, 3,001 p.C. H.

Theorie 14,838 C, 2,927 H.

3) Naphthalin:

Lieb. Meth. 1,565 Grm. gaben 5,334 $\ddot{C}$, 0,8945 $\dot{H}$ = 93,65 p.C. C, 6,35 p.C. H.

Mitsch. Meth. 1,20 Grm. gaben 4,075 $\ddot{C}$, 0,6675 $\dot{H}$ = 93,82 p.C. C, 6,18 H.

Theorie 93,88 C, 6,12 H.

Man sieht hieraus, dass sich allerdings die Versuche nach Mitscherlich's Methode, mit einer Ausnahme, der Wahrheit mehr näherten als die nach der Liebig'schen, obgleich auch diese bei gehöriger Sorgfalt derselben stets sehr nahe gebracht werden können. Beide Methoden erfordern viele Aufmerksamkeit, und wenn eine organische Analyse auch zu den expeditivsten Operationen gerechnet werden darf, so straft sich die geringste Uebereilung doch nicht selten sehr hart. Ich wende fast stets das Liebig'sche Verfahren an, ausser in den Fäl-

len, wo der Körper ein grosses Atomgewicht und eine geringe Menge Wasserstoff besitzt; da ist ohne Zweifel Mitscherlich's Verfahren vorzuziehen. Ich würde es auch unbedingt in allen Fällen befolgen, wenn es nicht in der That viel umständlicher wäre als das Liebig'sche. Der Liebig'sche Apparat ist viel einfacher, leichter und fast ohne Gehülfen zu handhaben. Ich mache stets meine Analysen ganz allein, ohne selbst Jemand zu Handreichungen, z. B. dem Kohlenholen, dabei zu haben; diess ist bei einer Mitscherlich'schen Analyse nicht möglich. — Bei meiner letzten Anwesenheit in Berlin hatte ich das Vergnügen, Hrn. Professor Mitscherlich einige Analysen in seinem Laboratorium ausführen zu sehen; es war in der That das Eleganteste, was man in der Art sehen konnte. Die Arbeit ging schnell und ohne Anstoss von Statten, wie man es von einem so geschickten Chemiker nur irgend erwarten konnte. Indessen glaube ich nicht, dass Jemand anders, dem nicht mehrere Gehülfen zu Gebote stehen, auf ähnliche Weise verfahren könnte. Ich will noch bemerken, dass Hr. Professor Mitscherlich jetzt statt des Kohlenfeuers die von Hrn. Hess angegebene Spirituslampe anwendet, welcher dieselbe im XLI. Bde. von Poggendorff's Annalen beschrieben hat. Die Operation gewinnt dadurch an Annehmlichkeit, und Personen, denen namentlich der Kohlendampf nachtheilig ist, werden mit Vergnügen diesen neuen Apparat anwenden. Ich war gegenwärtig, als Hr. Hess im vorigen Jahre diesen Apparat in der Werkstätte des Hrn. Professors Mitscherlich anfertigen liess und in dem Laboratorium dieses Gelehrten eine Analyse ausführte. Der Process ging ganz vorzüglich gut von Statten. Die Hitze war vollkommen hinreichend gross, sogar so stark, dass die Glasröhren sich bogen, daher Hr. Professor Mitscherlich sich mit Vortheil des Flintenlaufs bediente. —

Ich erlaube mir, noch zu bemerken, dass Hr. Prof. Mitscherlich auch die Form des Kaliapparats verändert hat, und, wie ich glaube, nicht ohne ihn wesentlich zu verbessern. Es ist derselbe in der neuen Form leichter, selbst von ungeübteren Glasbläsern anzufertigen, und bietet den Vortheil dar, dass es fast unmöglich ist, dass eine Kohlensäureblase unabsorbirt entweiche. — Ich bediene mich des Liebig'schen Ap-

parats, mit der Aenderung, dass die drei mittlern Kugeln durch Capillarröhren mit einander verbunden sind.

B. F. Md.

Nachschrift vom Herausgeber.

Einen constanten kleinen Fehler in der Bestimmung des Wasserstoffes wird man wohl schwerlich vermeiden können, so lange es nicht möglich ist, die Luft, welche nach vollendeter Verbrennung durch die Röhre gezogen wird, auf eine bequeme Weise vollständig auszutrocknen, ehe sie in den Apparat tritt. Diess ist auch die Ansicht, welche Hr. Prof. Liebig auf die überzeugendste Weise in der dritten Lieferung des Handwörterbuchs dargelegt hat. Die Sorge um den Korkstöpsel ist bei irgend guter Leitung der Operation gewiss übertrieben. Mag er auch, je nachdem die Temperatur, der er bei der Verbrennung ausgesetzt wird, höher oder niedriger ist als die war, bei welcher er getrocknet wurde, wirklich Wasser abgeben oder aufnehmen können, so ist wohl zu bedenken, dass doch nur der kleine Theil seiner Oberfläche, welcher die Oeffnung der Röhre verschliesst, möglicherweise einen Fehler herbeiführen könnte. Dieser ist so zusammengepresst, dass dadurch sein Absorptionsvermögen ausserordentlich verringert werden muss, im Falle er auch wirklich bei der Verbrennung eine niedrere Temperatur haben sollte als er beim Trocknen hatte. Giebt aber der Kork Wasser ab, so wird doch von diesem immer nur der kleinste Theil in die Chlorcalciumröhre treten, wie Hr. Dr. Marchand sehr richtig bemerkt hat. Da uns indessen daran gelegen sein muss, die so vortreffliche Methode Liebig's gegen jeden Vorwurf sicher zu stellen, der ihrer Zuverlässigkeit gemacht werden könnte, so habe ich bei einigen so eben mit Hrn. Dr. Marchand gemeinschaftlich ausgeführten Analysen versucht, die nach innen gekehrte Seite des Korkes durch Bekleidung mit Metallplättchen undurchdringlich für Wasserdämpfe zu machen, und diess ist uns so vollkommen gelungen, dass wir künftig stets von diesem Mittel Gebrauch machen werden. Man schneidet zu diesem Behufe aus gewöhnlichem etwas starkem Blattblei (Stanniol eignete

sich weit weniger gut) eine runde Scheibe von etwas grösserem Durchmesser als die kleinere Fläche des durchbohrten Korkes, drückt dieselbe fest an diese Fläche des Korkes an, so dass der Rand umgebogen wird, durchbohrt vorsichtig das Bleiplättchen über der Durchbohrung des Korkes und drückt mit einem conischen Glasstäbchen die Ränder langsam und möglichst ohne Zerreissung des Randes in die Oeffnung hinein, so dass die Durchbohrung im oberen Theile mit dünnem Blei ausgekleidet erscheint. Diess gelingt bei der grossen Weichheit des Bleies sehr gut. Man bringt dann das Chlorcalciumröhrchen, dessen durch den Kork gehender Theil am Ende etwas zusammengezogen und abgerundet werden muss, mit der Vorsicht in den Kork ein, dass man sich hütet, die metallische Bekleidung der hinteren Oeffnung des Korkes zu verletzen. Auch diess gelingt recht wohl, und indem man das Rohr so weit durch den Kork schiebt, dass die etwas enge Oeffnung desselben frei in das Verbrennungsrohr hineinragt, bewirkt man, dass die metallische Bekleidung der Durchbohrung vom Glase selbst sehr fest an den Kork angedrückt wird. Der vorgerichtete Kork mit der Chlorcalciumröhre wird nun in das Verbrennungsrohr so weit eingebracht, dass das Blei nirgends hervorragt, sondern noch ein freier Theil des Korkes ausser dem bekleideten im Rohre sich befindet. Auf diese Weise ist es unmöglich, dass Feuchtigkeit aus dem Korke in das Rohr oder aus diesem in den Kork gelangen könne.

LXXXV.

Ueber die Zusammensetzung des Gases der heiligen Feuer von Baku.

Von

H. Hess.

(Bullet. scient. de l'Acad. de Petersb. T. I. p. 166.)

Man kennt mehrere ergiebige Quellen des brennbaren Gases, wie die im Norden der Apeninnen, die, welche das Gasometer zu Fredonia *), einem Dorfe in der Nähe des Eriesees

*) Journal of the Roy. Instit. 1. 203. (Poggd. Ann. XIX. 560.)

im Staate Neu-York, speisen, und mehrere andere. Aber die merkwürdigsten dieser Quellen, sowohl durch die Menge des ausströmenden Gases als durch das Ansehn, welches sie bei den Völkern des Orients geniessen, sind die von Baku. Das Gas dieser Quellen war noch nicht der Gegenstand einer chemischen Untersuchung. Herr Lenz *), welcher von diesem Gase, das sorgfältig in Flaschen aufgefangen war, mitgebracht hat, setzte mich in den Stand, diese Analyse zu unternehmen. Man nimmt gewöhnlich an, das Gas sei ein Kohlenwasserstoffgas mit 4 Atomen Wasserstoff, und diess habe ich für das Gas von Baku wirklich bestätigt gefunden. Indessen halte ich die Sache für interessant genug, dass man versuchen sollte, sie an allen Orten, wo es sich thun lässt, durch genaue Versuche festzustellen. In der That, wenn man bedenkt, dass wir bis jetzt noch keine hinreichend begründete Erklärung für die Entstehung des Kohlenwasserstoffs haben, so wird man leicht das Interesse erkennen, welches das Studium derselben darbietet.

Dieser Kohlenwasserstoff, H_4 C, (carbure tétrahydrique) scheint sich unter äusserst verschiedenen Bedingungen zu entwickeln, und während die Sümpfe, durch eine langsame Einwirkung, ihn fast unter unseren Augen erzeugen, stossen ihn die ölreichen Gegenden in grosser Menge aus, ohne dass seine Bildung besser gekannt wäre; denn das Oel selbst, welches wir in unseren Laboratorien zersetzen, um Leuchtgas daraus zu gewinnen, ist niemals rein, sondern stets mit Zweifachkohlenwasserstoff gemengt.

Ich verwandte eine besondere Sorgfalt darauf, zu sehen, in welchem Verhältniss der Kohlenstoff zu dem Wasserstoff in dem Gas von Baku stände, um zu erfahren, ob es nicht Zweifachkohlenwasserstoff enthalte. Ich liess eine Partie des Gases über glühendes Kupferoxyd streichen; die Mengen des aufgefangenen Wassers und der Kohlensäure gaben für 100 Theile des Kohlenwasserstoffs:

Kohle	77,5
Wasserstoff	22,5
	100,0.

Wäre das Gas der Kohlenwasserstoff H_4 C, so müsste

*) Lenz in Poggd. Ann. Bd. XXIII. p. 297.

es 24,6 Wasserstoff enthalten. Es war also ein kleiner Ueberschuss von Kohlenstoff vorhanden. Dieser indessen war durch zwei Ursachen entstanden. Erstlich enthielt das angewendete Gas eine kleine Quantität von Kohlensäure, welche ich in den verschiedenen Proben zwischen 1 bis 5 Procent schwankend fand. Sodann enthielt es eine kleine Menge Naphthadampf. Um zu erfahren, ob es ölbildendes Gas enthielte, setzte ich es mehrmals der Einwirkung des Chlors aus, ohne jedoch einen bemerkbaren Einfluss wahrzunehmen. Eben so wenig bewirkte Antimonchlorid eine Absorption. Indem ich eine gewisse Quantität des Gases durch Kupferoxyd verbrannte und die Producte unter einer Glocke über Quecksilber auffing, fand ich, dass es gegen 6 Procent Stickstoff enthielt, dem Volumen nach. Herr Lenz ist der Meinung, dass diess nur eine zufällige Mischung sei.

Aus den angeführten Versuchen ergiebt sich, dass die Feuer von Baku durch Verbrennen des leichten Kohlenwasserstoffs $C H_4$ entstehen, dass dieses Gas mit ein wenig Naphthadampf gemengt sei, dass es kein ölbildendes Gas enthalte, was um so bemerkenswerther ist, da die Naphtha nichts als ein flüssiges ölbildendes Gas ist und man alle Ursache hat zu glauben, dass das ölbildende Gas durch Einwirkung der Hitze nicht in den Kohlenwasserstoff $H_4 C$ verwandelt werde.

LXXXVI.

Ueber die Natur der Flamme.

Von

H. Hess.

(Bullet. scient. de Petersb. T. III. p. 374.)

Ein in England sehr geschätztes Lehrbuch der Chemie stellt eine Eintheilung der Körper in verbrennliche und verbrennende (combustibles and comburants) auf; Herr Kemp*) stellte einige sehr interessante Versuche an, um diese Eintheilung zu prüfen und zu beweisen, dass sie nicht mit dem gegenwärtigen Zustande unserer Wissenschaft vereinbar wäre, da die resulti-

*) Dies. Journal T. 8. p. 44.

rende Verbrennung einen jeden der beiden Körper als den Verbrenner (comburant) ansehen liesse. Herr Kemp verbrannte Sauerstoff im Wasserstoffgas und machte einige analoge Versuche *).

Ich habe diese Versuche wiederholt, welche, wie man erwarten konnte, vollständig gelangen, und bei dieser Gelegenheit eine sehr interessante Beobachtung gemacht; dass nämlich der Sauerstoff, im Wasserstoffe brennend, eine grüne Flamme erzeugt. Diese Farbe ist nicht zufällig. Ich habe Sauerstoff und Wasserstoff im reinsten Zustande und neue Apparate angewendet, welche aus Glas und Platin zusammengesetzt waren. Die grüne Farbe des im Wasserstoff brennenden Sauerstoffs ist constant.

In Kohlenwasserstoff verbrennend, erzeugt der Sauerstoff eine gelbe Flamme. Da der Wasserstoff, im Sauerstoff brennend, eine bleiche, wenig gelbe Flamme erzeugt, so sieht man, dass die Flamme unter andern von der Natur der Atmosphäre, in welcher die Verbrennung stattfindet, abhängt. Die Flamme nimmt auch je nach der Atmosphäre, welche dieselbe unterhält, eine verschiedene Ausdehnung an. Im reinen Wasserstoffgase ist sie viel ausgedehnter als im Kohlenwasserstoffgase, was natürlich davon abhängt, dass ein grösseres Volumen Wasserstoff erfordert wird, um dieselbe Menge Sauerstoff zu verbrennen, als Kohlenwasserstoff.

Wenn man Sauerstoff in eine Wasserstoffatmosphäre ausströmen lässt, sei es reiner, sei es Kohlenwasserstoff, durch eine sehr enge Oeffnung, aber mit einer verhältnissmässig zu grossen Schnelligkeit, so hört die Verbrennung ganz in derselben Weise auf, wie man es sehen kann, wenn man bis zu einem gewissen Puncte das Ausströmen des Leuchtgases beschleunigt, welches die Flammen einer Röhre unterhält.

*) Berzelius Jahresbericht Bd. XV. p. 77.

LXXXVII.

Ueber die magnesiahaltigen hydraulischen Kalkarten.

Von

VICAT.

(Annales de Chimie et de Physique, Septbr. 1837, S. 93.)

Berthier hat einige Zweifel (Annales des Mines, T. XVIII, S. 480) über die Genauigkeit der von mir aufgestellten Behauptung erhoben, dass die Magnesia in dem Verhältnisse von 30 zu 40 Theilen 40 Theile sehr reinen Kalk zu hydraulischem machen könne.

Aus Rücksicht gegen die Meinung dieses gelehrten Chemikers habe ich die Verbindung von Neuem untersucht, die mir als Basis bei meinem Schlusse diente, und um alle mögliche Veranlassungen zum Irrthum zu entfernen, bat ich den Oberbergingenieur Gueymard (in dessen Laboratorium ich arbeitete), die zum Versuche bestimmten kohlensauren Kalk- und Magnesiaarten selbst zu wählen und zu beglaubigen.

Er stellte daher zu meiner Verfügung:

1) Weissen Marmor von Val-Senestre (Isère), der auf 100 Theile enthält:

Kieselerde	0,068
Kohlensaure Magnesia	0,020
Kohlensauren Kalk	99,912
	100,000.

2) Kohlensaure Magnesia der Apotheken, welche enthält:

Magnesia	46,00
Kohlensäure	51,60
Wasser	2,40
	100,00.

Von der Kieselerde, wie man sieht, ist in der Kalkerde von Val-Senestre nicht $1/1000$ enthalten, und ihr Einfluss bleibt daher unbedeutend.

Als ich bis zum völligen Austreiben der Kohlensäure mehrere Stücke dieser Kalkerde geglüht hatte, erhielt ich einen Kalk, der bis auf weniger als ein Tausendel rein war, und ich wog davon 44 Theile. Ich wog gleichfalls 80 Theile kohlensaure Magnesia, welche 36,80 wasserfreie Magnesia

darstellten. Der Kalk wurde durch das Löschen in Kalkmilch verwandelt und mit zuvor gepulverter und durch ein seidenes Sieb geschlagener kohlensaurer Magnesia gemengt. Nach einem lange fortgesetzten Reiben wurde das Gemenge, das zu flüssig war, eingetrocknet, nachher in Kügelchen vertheilt und so in die Muffel eines Probirofens gebracht, wo es ungefähr 4 Stunden lang der Rothglühhitze ausgesetzt wurde.

Der auf diese Weise erhaltene künstliche Kalk schmolz schnell und unter starkem Aufbrausen in Wasser. In einen Teig von starker Consistenz verwandelt, nachher auf den Boden eines Gefässes gebracht und mit Wasser bedeckt, wurde er in weniger als acht Tagen fest. Am neunten Tage trug die erweichte Oberfläche ohne einen merklichen Eindruck eine gewöhnliche mit 300 Grammen belastete Stricknadel.

Dieser zweite Versuch bestätigt also völlig die bereits gemeldeten Resultate und hebt die Zweifel des erwähnten achtbaren Chemikers. Er erklärt vollkommen die hydraulische Beschaffenheit der natürlichen Kalke von Lardin (Dordogne), die im Mittel bestehen aus:

Kieselerde	5,00
Thonerde	2,00
Eisenoxyd	0,40
Kohlensaurer Magnesia	42,00
Kohlensaurem Kalk	50,60
	100,00.

Wenn sich die Magnesia wie eine unthätige Substanz, wie ein feiner Sand verhielte, so würde z. B. der Kalk von Lardin, welcher reinen Kalk und Kieselerde in dem Verhältnisse von 100 zu 10 enthält, nur mittelmässig hydraulisch sein, während seine völlig erwiesenen Eigenschaften ihn unter die gewöhnlichen guten hydraulischen Kalke setzen. Diess erklärt sich aus dem grossen Antheile von Magnesia, den er enthält, wodurch bei ihm der Mangel an Kieselerde ersetzt wird.

Indem Berthier die Genauigkeit der Resultate zugiebt, behauptet er zugleich, dass das Princip für die Gewerbe ganz und gar keine Wichtigkeit habe; diess ist vielleicht zu viel behauptet, denn, wenn ich recht unterrichtet bin, so würde die Bekanntmachung meiner ersten Abhandlung schon einige Früchte

getragen haben, indem sie die Aufmerksamkeit der Architekten auf die Dolomite zurückrief, welche in verschiedenen Localitäten verworfen worden waren, weil man daran zweifelte, dass sich daraus, da sie bei der Wirkung der Säuren nur 5 bis 6 Hundertel Thonerderückstand liessen, gehörig hydraulischer Kalk ziehen lasse.

LXXXVIII.

Giftiger Dunst faulender Kartoffeln.

Dr. Troschel theilt in der Berlin. med. Zeit. (Jahrg. 7, p. 35) mit, dass in einem Zimmer, in welchem faulende Kartoffeln von den unverdorbenen gesondert werden sollten, sowohl die Personen, denen das Geschäft übertragen war, als auch die übrigen, die sich im Zimmer befanden, von Schwindel, Kopfweh und Erbrechen befallen wurden. Luftwechsel leistete schnelle und hinreichende Hülfe. Er vermuthet, dass eine starke Kohlensäureentwickelung Veranlassung davon gewesen wäre; doch ist nicht wahrscheinlich, dass diese in so ungemein grosser Quantität, und namentlich erst beim Aussuchen derselben, sich sollte erzeugt haben. Auch dem Solanin möchten wir nicht diese Erscheinung zuschreiben, da diess bekanntlich ein nichts weniger als flüchtiger Stoff ist.

Guss und Druck von Fr. Nies in Leipzig.